
Entwicklung flammgeschützter Polypropylen-Formulierungen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Technische Universität Darmstadt
Fachbereich Chemie
Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
und
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF
Darmstadt

Master-Thesis

eingereicht von
Kevin Breitwieser
aus
Babenhausen

Darmstadt im November 2016

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie unter Leitung von Herrn Professor Dr. Rehahn und Betreuung durch Herrn Dr. Frank Schönberger in der Zeit vom 02.05.2016 bis zum 01.11.2016 durchgeführt.

Name : Kevin Breitwieser

Matrikel-Nr.: 1805686

Arbeit zum Erlangen des Master of Science Chemie

Thema: Entwicklung flammgeschützter Polypropylen-Formulierungen

Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Professor Dr. Rehahn

Betreuer: Dr. Frank Schönberger

Ort, Zeitraum: Darmstadt, vom 02.05.2016 bis 01.11.2016

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	iii
1..... Einleitung	1
2..... Ziele und Strategien	3
3..... Stand der Technik	5
3.1. Polyolefine	5
3.2. Flammschutz	7
3.3. Metallhydroxide	9
3.4. Halogenhaltige Flammschutzmittel	9
3.5. Phosphorhaltige Flammschutzmittel	11
3.6. Intumeszenzsysteme	13
3.7. Modifiziertes Ammoniumpolyphosphat	16
3.8. Radikalgeneratoren	17
4..... Methoden	19
4.1. Extrusion	19
4.2. Formpressen	20
4.3. Flammschutzmessungen nach UL 94	21
4.4. Zugdehnungsmessungen	23
5..... Durchführung	25
5.1. Synthese eines DOPO-PETA-Duromers (DOPAc-Duromer)	25
5.2. Extrusionen	26
5.3. Formpressen	28
5.4. Charakterisierung	29
5.4.1. Flammschutzmessungen nach UL 94	29
5.4.2. Dauerbeflammung	29
5.4.3. Zugdehnungsmessungen	30
5.4.4. Überprüfung der Säurestabilität	30
6..... Ergebnisse und Diskussion	31
6.1. Referenzsysteme	31
6.2. Modifizierung von APP	32
6.3. Konzept 1: APP + PER	35

6.4.	Konzept 2: APP + Stickstoff-Synergisten	39
6.5.	Konzept 3: APP + Phosphor-Synergisten	51
6.6.	Konzept 4: APP + MDH	53
6.7.	Konzept 5: Vernetzende Flammschutzmittel	54
6.8.	Konzept 6: Phosphorhaltige Flammschutzmittel	55
6.9.	Vergleich der Konzepte	57
7.....	Fazit und Ausblick	61
8.....	Anhang	I
8.1.	Material	I
8.2.	Compoundiertabellen	III
8.3.	NMR-Spektren	XI
8.4.	Abbildungsverzeichnis	XIII
8.5.	Schemaverzeichnis	XV
8.6.	Tabellenverzeichnis	XVI
	Literaturverzeichnis	XIX
	Ehrenwörtliche Erklärung	XXVII

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen:

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATM	Antitropfmittel
CFA	Char-Bildner (<i>Carbon Forming Agent</i>)
d. Theo.	der Theorie
DEPAL	Diethylphosphinat, Aluminiumsalz
DEPZN	Diethylphosphinat, Zinksalz
DPER	Dipentaerythrit
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide
durchschn.	durchschnittlich
FSM	Flammschutzmittel
HBCD	Hexabromcyclododecan
HDPE	Polyethylen mit hoher Dichte (<i>high-density polyethylene</i>)
IFR	Intumeszenz-Flammschutzmittel (<i>Intumescence Flame Retardant</i>)
Kl.	Klassifizierung
LDPE	Polyethylen mit niedriger Dichte (<i>low-density polyethylene</i>)
LLDPE	lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (<i>linear low-density polyethylene</i>)
LOI	Sauerstoffindex (<i>Limiting Oxygen Index</i>)
MDH	Magnesiumdihydroxid
MF-Harz	Melamin-Formaldehyd-Harz
Mio.	Million
n.b.	nicht bestanden
P-Syn.	Phosphor-Synergist
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PE	Polyethylen
PER	Pentaerythrit
PETA	Pentaerythritoltetraacrylat
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
rel.	relativ
Syn.	Synergist
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TEA	Triethylamin
z. B.	zum Beispiel
ZS	Zinkstannat

Physikalisch-chemische Parameter:

Symbol	Beschreibung	Einheit
E	Elastizitätsmodul	Pa
\dot{m}	Durchsatz	$\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
M	Drehmoment	Nm
n	Drehzahl	min^{-1}
p	Druck	bar
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
ε	Dehnung	%
ε_B	Bruchdehnung	%
ε_m	Dehnung bei Zugfestigkeit	%
ε_Y	Streckdehnung	%
σ	Spannung	Pa
σ_B	Bruchspannung	Pa
σ_m	Zugfestigkeit	Pa
σ_Y	Streckspannung	Pa

1. Einleitung

Polyolefine zählen zu den wichtigsten industriellen Kunststoffen. Im Jahr 2014 wurden weltweit 311 Mio. t Kunststoffe hergestellt. Den größten Anteil stellen mit insgesamt 29,3 % Polyethylene (PE) dar, die vor allem als Verpackungsmaterial benötigt werden. An zweiter Stelle steht Polypropylen (PP) mit 19,2 %.^[1] Aufgrund der mechanischen und chemischen Eigenschaften, sowie des geringen Preises wird Polypropylen vielseitig verwendet. Durch Additivierung lassen sich neben sehr steifen oder flexiblen Materialien auch hitzebeständige oder elektrisch leitende Produkte aus Polypropylen herstellen. Somit lässt sich eine große Bandbreite an Produkten von Verpackungen und Windeln über Gartenmöbel und Autobauteile bis hin zu Bipolarplatten für Brennstoffzellen aus PP konstruieren.^[2] Aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität, gerade gegenüber Säuren, und seiner Schweißbarkeit, wird PP zudem in großen Mengen im Laborbau verwendet. Es werden daraus vor allem Spülen, (Chemikalien-)schränke und Abzugteile hergestellt.^{[3][4]} Ein großes Problem bei der Verwendung von Polyolefinen stellt allerdings ihrer hohe Entflammbarkeit dar. So entstehen bei ihrer thermischen Zersetzung große Mengen an hochentzündlichen Kohlenwasserstoffen. Zudem haben sie sehr geringe Schmelzpunkte, sodass im Brandfall eine Brandausbreitung durch brennende Tropfen möglich ist.^[5]

Die für Polypropylen effektivsten Flammschutzmittel sind halogenhaltig. Hierzu zählen Kombinationen aus halogenhaltigen Verbindungen und Antimon- oder Zinnsalzen, sowie Tris(tribromoneopentyl)phosphat.^[6] Diese Additive sind allerdings aus ökologischen und toxikologischen Gründen problematisch. Sie bilden im Brandfall toxischen und ätzenden Rauch. Zudem zeigen sie eine sehr hohe Persistenz und reichern sich in der Umwelt an.^[7] Hinzu kommt die toxikologische Wirkung der Flammschutzmittel. Beispielsweise wurde bei einigen Vertretern ein Einfluss auf den Hormonhaushalt bei Menschen nachgewiesen.^[8]

Als Alternativen haben sich sowohl Metallhydroxide, als auch phosphorhaltige Flammschutzmittel herausgestellt. Im Gegensatz zu den halogenhaltigen Flammschutzmitteln sind hiervon allerdings deutlich größere Mengen erforderlich. Während bei halogenhaltigen Flammschutzprodukten oftmals 10 % Füllung ausreichend Schutz bieten, sind halogenfreie Systeme oftmals mit über 20 % einzusetzen.^[6] Bei der Verwendung von Metallhydroxiden werden üblicherweise über 50 % Flammschutzmittel benötigt.^[9]

Seit 2002 wurde für die Klassifizierung des Brandverhaltens bei Baustoffen neben der deutschen DIN 4102 die europäische DIN EN 13501 (*Single Burning Item Test* (SBI-Test)) eingeführt, die für eine harmonisierte europäische Zulassung mit CE-Kennzeichnung erfüllt werden muss.

Der SBI-Test erfasst neben dem Brandverhalten im Gegensatz zu DIN 4102 auch das Rauch- und Abtropfverhalten des Materials.^[10]

Für die Anwendung in Lüftungskanälen im Laborbau werden schweißbare und medienbeständige Polypropylen-Compounds benötigt, um die notwendige Verarbeitung und eine lange Lebensdauer unter Einfluss der mit Chemikaliendämpfen angereicherten Abluft zu ermöglichen. Solche Compounds, die nach DIN EN 13501 als schwerentflammbar eingestuft werden, sind zur Zeit nicht auf dem Markt. Vor allem das starke Abtropfen des Materials steht einer entsprechenden Einstufung im Weg. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung flammgeschützten, schweißbaren und säurestabilen Polypropylens mit reduziertem Gehalt anorganischer Flammschutzmittel.

2. Ziele und Strategien

Wie in Kapitel 1 beschrieben, werden in dieser Arbeit neuartige, halogenfreie Flammenschutzsysteme für Polypropylen entwickelt. Die in dieser Arbeit hergestellten Compounds werden mittels UL 94-Test auf ihre Flammwidrigkeit überprüft. Grundlegendes Kriterium für eine weitere Untersuchung stellt die V-0-Klassifizierung dar. Compounds, die diese erreichen, werden zusätzlich mittels Zugdehnungsmessung in ihren mechanischen Eigenschaften charakterisiert und auf Säurebeständigkeit überprüft. Die Ergebnisse der UL-94-Tests werden zudem als Grundlage für die Entwicklung weiterer Compound-Zusammensetzungen genutzt. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

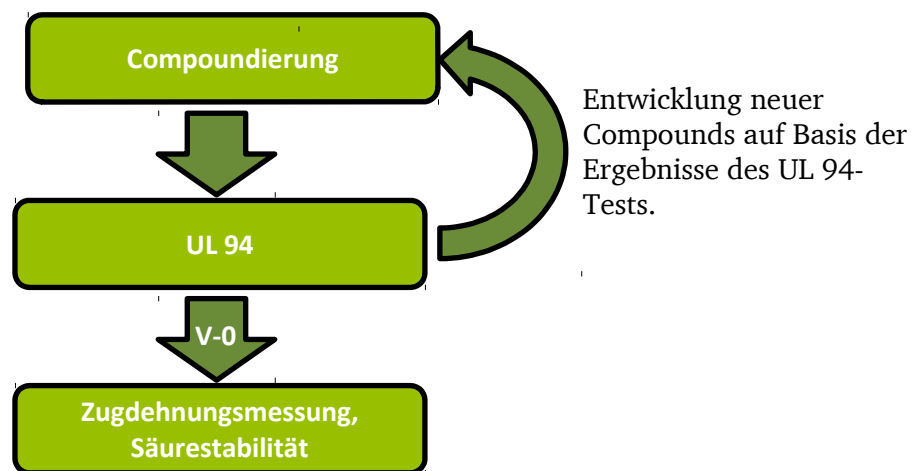


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des strategischen Vorgehens in dieser Arbeit.

In Abbildung 2.2 sind die hierfür entwickelten Konzepte graphisch dargestellt.

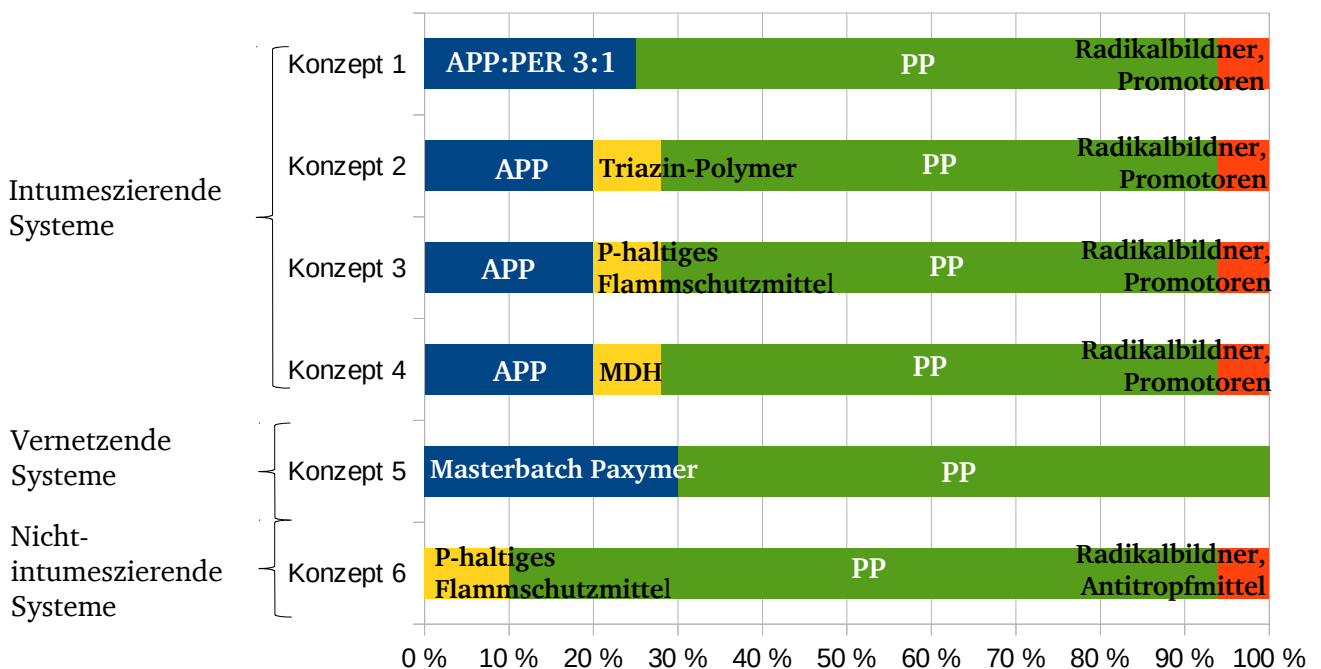


Abbildung 2.2: Konzepte zur Herstellung flammgeschützter Polypropylen-Formulierungen.

Es handelt sich bei den Konzepten 1 bis 4 um auf Ammoniumpolyphosphat (APP) basierte Intumeszenzsysteme, die beim Verbrennen eine schützende Kohlschaumschicht erzeugen. APP dient im Brandfall als Säure- und Treibgaslieferant. Weitere Zusätze dienen als Kohlenstoff- und zusätzliche Treibgasquelle.^[11] Neben dem klassischen System basierend auf APP und Pentaerythrit (PER)^[11] wird ein neueres System basierend auf APP und polymeren Melaminderivaten (z. B. PPM Triazin HF von MCA Technologies) eingesetzt.^[12] Zudem wird ein Konzept auf Basis eines in der Literatur dokumentierter Synergismus zwischen APP und Magnesiumhydroxid (MDH) erstellt.^[13] Die Interaktion zwischen APP und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (z. B. PCO-900 von Thor), wie sie von Hardy *et al.* beschrieben wird, wird überprüft.^[14] Diese Systeme wurden gewählt, da die bei der Verbrennung gebildete Schutzschicht nicht nur das Polymer vor der weiteren Verbrennung schützt, sondern auch Hitze abschirmt. Hierdurch soll das Schmelzen des PP's verhindert und das Abtropfen reduziert werden. Zudem soll die Kohlschicht eine Barriere für die Polymerschmelze darstellen. Ein Fokus der Arbeit liegt zudem auf der Untersuchung von modifiziertem APP. Es wird erforscht, inwiefern hierdurch eine Verbesserung der Brandeigenschaften erreicht wird. Zudem wird die Rolle von Kapselmaterial als Synergist und Ersatz für Triazin-Polymere untersucht.

Ein weiteres System, dass im Brandfall eine Schutzschicht ausbildet, wurde von der schwedischen Firma Paxymer entwickelt. Hierbei bildet sich kein Kohlschaum sondern eine Schicht aus vernetztem Polymer. Diese Schicht soll ähnlich den Kohlschichten der Intumeszenzsysteme zusätzlich zum Flammschutz das Abtropfen verhindern. Durch Vernetzung gebildete duromere Aggregate sind zudem nicht schmelzbar. In dieser Arbeit werden ihre Produkte (z. B. MB706) als Konzept 5 überprüft.

Zuletzt werden kommerzielle phosphorhaltige Flammschutzmittel (z. B. PCO-900 von Thor; SPB-100 von Hebron S.A.) in Kombination mit Radikalgeneratoren und Antitropfmitteln als Konzept 6 verwendet.^[15] Hierbei handelt es sich um standardmäßig verwendete Flammschutzsysteme, die zu einem schnellen Erlöschen brennenden Polymers führen.

Als Polymer-Matrix werden ein PP-Random-Copolymer der Firma Borealis sowie zusätzlich ein PP-Blockcopolymer der Firma Ineos für Konzept 6 verwendet.

3. Stand der Technik

3.1. Polyolefine

Die wichtigsten Polyolefine sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Sie werden im Folgenden vorgestellt:

Polyethylen wird in verschiedenen Typen aus Ethen aus Erdgas und -öl hergestellt, die sich aufgrund verschiedener Anzahl und Länge von Verzweigungen in Kristallinität und Dichte unterscheiden. Diese Verzweigungen sind auf die jeweils verwendete Polymerisationsart zurückzuführen. So führen intramolekulare (*back-biting*) und intermolekulare Übertragungsreaktionen bei radikalischer Polymerisation, üblicherweise unter hohem Druck in überkritischem Ethen, zur Bildung von Seitenketten. Das resultierende Polyethylen besitzt eine relativ niedrige Dichte ($0,90\text{-}0,93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und wird LDPE (*low-density polyethylene*) genannt.^[16]

Wird statt der radikalischen Polymerisation eine koordinative Polymerisation (z. B. Ziegler-Natta-Polymerisation), üblicherweise unter niedrigem Druck, durchgeführt, so wird ein Polymer mit deutlich geringerer Verzweigung erhalten. Durch den gezielten Zusatz von Wasserstoff werden kontrollierte Kettenabbrüche hervorgerufen. Somit kann die Kettenlänge kontrolliert werden. Dieses Polymer besitzt eine Dichte von $0,94\text{-}0,96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und wird HDPE (*high-density polyethylene*) genannt.^[16]

Mit der oben genannten koordinativen Polymerisation ist es auch möglich, eine festgesetzte Menge eines längeren 1-Olefins (z. B. 1-Hexen, 1-Octen) zuzusetzen. Diese führen im Copolymer zur Ausbildung genau definierter Seitenketten. Somit lässt sich gezielt die Menge und Form der Seitenketten im Polymer und somit die Dichte steuern. Diese liegt üblicherweise bei $0,90\text{-}0,94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, also zwischen HDPE und LDPE. Das Polymer wird LLDPE (*linear low-density polyethylene*) genannt.^{[2][16]}

Grundsätzlich zeichnet sich Polyethylene gegenüber anderen Polymeren durch relativ niedrige Dichte und hohe Zähigkeit aus. Es besitzt hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien und ist gut zu Verarbeiten. Zudem nimmt es nur wenig Feuchtigkeit auf und ist für Wasserdampf kaum durchlässig. Zu Polyethylen werden verschiedene Additive zugesetzt. Neben Füllstoffen wie Kreide oder Talkum und Verstärkungsstoffen wie Glasfasern werden auch Stabilisatoren, Antistatika, Farbstoffe und Flammschutzmittel beigefügt.^[2]

Die Anwendungen für PE sind vielfältig und abhängig vom Polymertyp. Aus LDPE werden die meisten Folien hergestellt. Zudem wird es als Isolierung für Kabel und Beschichtung für Rohre verwendet. HDPE hingegen wird mittels Spritzguss zu Haushaltswaren und Behältern verarbeitet. Auch Netze, Folien und Rohre werden daraus hergestellt. HDPE wird zudem, vor allem im Maschinen- und Apparatebau als Material verwendet.^[2]

Polypropylen wird aus Propen aus Erdgas und -öl hergestellt. Da es im Gegensatz zu PE auch ohne Verzweigung Seitenketten enthält, lassen sich Eigenschaften über die Taktizität bestimmen. Hierbei

besitzt isotaktisches PP einen Kristallinitätsgrad von 30-60 %, während ataktisches PP kaum kristallisiert. Produkte auf Basis von syndiotaktischem PP werden erst seit kurzem entwickelt. Oft werden Copolymere mit Ethen, 1-Buten und Kohlenstoffmonoxid hergestellt.^{[2][16]} Die Synthese verläuft üblicherweise mittels koordinativer Ziegler-Natta-Polymerisation.^[17]

PP zeichnet sich gegenüber anderen Polymeren durch niedrige Dichte und gute Verarbeitbarkeit und Modifizierbarkeit aus. Zudem ist es lebensmittelecht und sterilisierbar.^[2]

Durch das gezielte Design mehrphasiger Blockcopolymer lassen sich eine Vielzahl von Eigenschaften beeinflussen. So können Materialien mit dem Elastizitätsmodul und der Härte von Weich-PVC hergestellt werden (Softell Q20F von Basell) oder hoher Schäumbarkeit hergestellt werden.^[17]

Aufgrund der geringen Polarität müssen Modifizierungen zur Verbesserung der Kompatibilität mit den Additiven durchgeführt werden. Üblicherweise geschieht dies durch Copolymerisation mit Acrylestern oder Maleinsäureanhydrid oder durch Pfropfung des Polypropylens mit Acryl- oder Itaconsäure. Als Füllstoff werden häufig Kreide oder Talkum verwendet. Die mechanischen Eigenschaften werden durch Beigabe von Glasfasern und Mineralien beeinflusst. Des Weiteren werden Verarbeitungsmittel, Stabilisatoren und Flammenschutzmittel zugesetzt. Ein Zusatz von Nanoclay erhöht die Kratzfestigkeit.^[2]

Polypropylen wird vor allem in der Verpackungsindustrie verwendet. Es lassen sich transparente und zugfeste Folien, aber auch Behälter wie Flaschen oder Becher herstellen. Die Verarbeitung erfolgt in Blasfolienanlagen oder im Spritzguss. Aus PP werden zudem viele Composite, etwa für Teile in Haushaltgeräten oder im Autobau, hergestellt. Hierbei werden in großem Maße Nano- und Microcomposite verwendet, bei denen mineralische Füllstoffe entsprechender Partikelgröße in die Polymermatrix inkorporiert werden.^[17]

Außer der Umweltproblematik durch die primäre Verwendung fossiler Rohstoffe – PP auf Basis von Bioethanol z. B. aus Zuckerrohr hat einen Marktanteil von etwa 5 %^[18] – ist PP relativ umweltfreundlich. Es gibt Herstellungsverfahren mit sehr geringen Emissionen. Im Gasphasenverfahren können mit 1 g Katalysator bis zu 40 t PP produziert werden. Zudem lässt es sich relativ gut recyceln. Bei ausreichender Stabilisierung ist nur mit geringer Verschlechterung mechanischer Eigenschaften zu rechnen. Das Recyclat wird zu neuem PP dazugegeben.^[2]

3.2. Flammschutz

Ein großes Problem beim Einsatz von Polymeren, besonders Polyolefinen, ist, dass sie leicht entzündlich sind. Durch den Einsatz von Glasfasern wird die Verbrennung noch zusätzlich beschleunigt, da die Fasern wie ein Docht wirken (*candlewick effect*).^[19]

Für ein Feuer müssen mehrere Bedingungen erfüllt werden. Diese sind in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

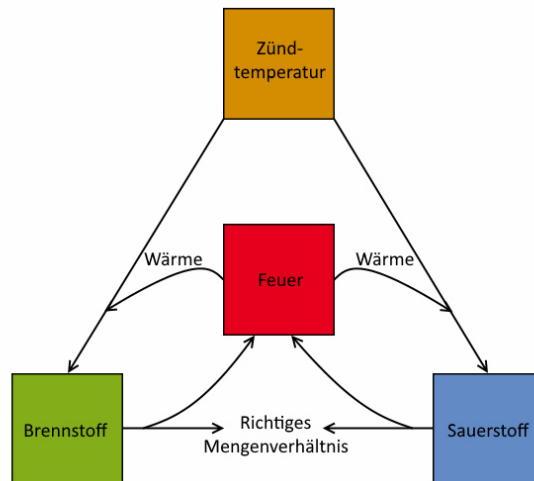
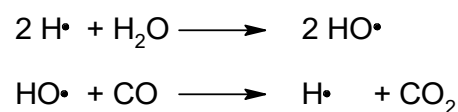


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der für Brände notwendigen Bedingungen.^[20]

Es ist ersichtlich, dass ein Feuer nur möglich ist, wenn ein brennbarer Stoff und Sauerstoff vorhanden sind. Dabei kommt es auch auf das Stoffmengenverhältnis dieser Stoffe an. Ist der Sauerstoffgehalt zu niedrig, „erstickt“ das Feuer. Bei zu wenig brennbarer Substanz ist der Energiegewinn durch die Verbrennung zu niedrig, um eine kontinuierliche Verbrennung zu ermöglichen. Zudem ist eine ausreichende Temperatur notwendig, um die Aktivierungsenergie der Verbrennungsreaktion aufzubringen.^[20]

Während der Verbrennung wird das Polymer thermisch in niedermolekulare Verbindungen zersetzt (Pyrolyse). Diese Pyrolysegase, im Fall von Polyolefinen kurzkettige Alkane, dienen als eigentlicher Brennstoff. Ihre Verbrennung liefert die Energie für die weitere Pyrolyse. Die Verbrennungsreaktion ist eine thermisch initiierte Radikalreaktion. Die am stärksten exothermen Reaktionen in diesem Prozess sind in Schema 3.1 dargestellt.^[21]



Schema 3.1: Darstellung am stärksten exothermen Radikalreaktionen während der Verbrennung.

Diese Radikalreaktionen werden durch die thermisch induzierte homolytische Spaltung der C-H-Bindungen im Brennstoff initiiert. Die so entstehenden Wasserstoffradikale können nun in den in Schema 3.1 dargestellten, sowie in weiteren Reaktionen reagieren. Hierbei ist vor allem die Bildung von Kohlenstoffdioxid stark exotherm, sodass weitere Pyrolysegase und Radikale gebildet werden können.^[21]

Der Ablauf eines Brandes ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

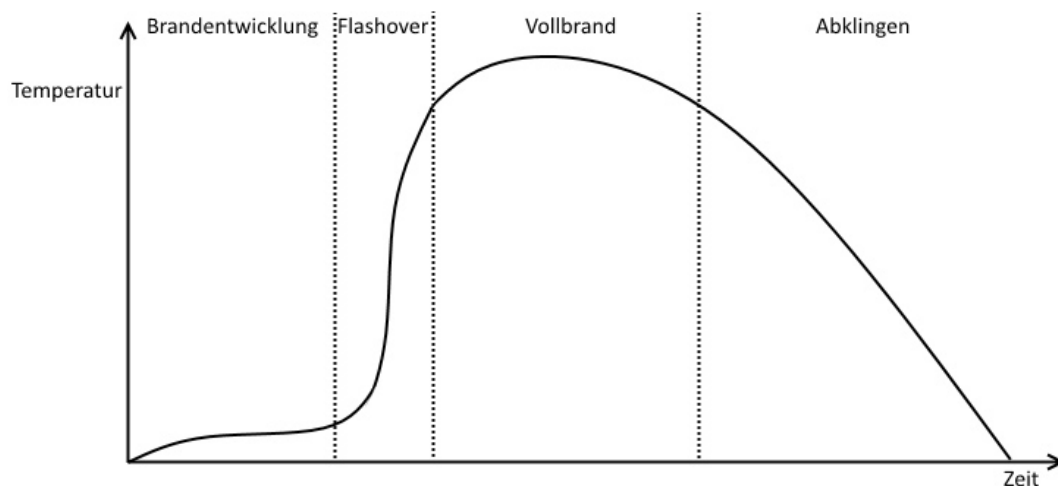


Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf eines Brandes, der in vier Phasen gegliedert werden kann.

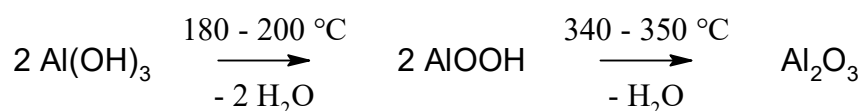
Die anfängliche Brandentwicklung findet bei geringen Temperaturen statt. Ab einer Temperatur von 500-600 °C kommt es zum Flashover. Die Temperatur steigt hierbei schlagartig auf bis zu 1200 °C und es kommt zum Vollbrand. Geht der Brennstoff zur Neige, so klingt der Brand ab.^[21]

Ein effizientes Flammenschutzmittel muss während der Brandentwicklung einsetzen um den Vollbrand zu verhindern. Hierzu gibt es verschiedene Möglichkeiten. Es ist möglich, durch ein Flammenschutzmittel die Temperatur unter den Flammpunkt zu drücken und somit die ausreichende Bildung von Pyrolysegasen für die Verbrennung zu verhindern. Diese Flammenschutzmittel werden als *heat sink* bezeichnet. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie stark endotherm reagieren können, indem sie beispielsweise Wasser abspalten. Ein klassisches Flammenschutzmittel dieser Art stellen Metallhydroxide dar. Ebenso ist es möglich, das Mengenverhältnis zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel zu stören. Im Beispiel der Metallhydroxide wird durch gebildeten Wasserdampf die Gasphase verdünnt. Alternativ können Schutzschichten zwischen Gasphase und Brennstoff erzeugt werden um den Kontakt zwischen Sauerstoff und Brennstoff zu minimieren. Zuletzt ist es möglich, die radikalische Brennreaktion direkt zu stören. Es gibt Flammenschutzmittel, die bei Erhitzung Radikale bilden. Diese stören den oben dargestellten Brennvorgang und verhindern ein Weiterbrennen.^[22] Dieser Wirkmechanismus wird „antikatalytisch“ genannt.^[20]

Im Folgenden sind die gängigsten Flammschutzmittelklassen diskutiert.

3.3. Metallhydroxide

Wie oben schon erwähnt, sind Metallhydroxide als Flammschutzmittel einsetzbar. Sie dienen als *heat sink* und verdünnen die Gasphase mit freigesetztem Wasserdampf. Zudem verringern sie wie die meisten anderen Füllstoffe auch das Abtropfen des Polymers im Brandfall. Üblicherweise werden Aluminiumoxid (Al_2O_3 , ATH), Magnesiumoxid (MgO , MDH) oder Böhmit (AlOOH) verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass ATH sich oberhalb von $180\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Es ist somit nicht möglich, dieses in höherschmelzende Polymere einzubringen.^[23] In diesem Fall müsste das weniger effektive und teurere MDH oder Böhmit verwendet werden.^[24] Die thermische Zersetzung von Metallhydroxiden ist in Schema 3.2 am Beispiel von ATH dargestellt.



Schema 3.2: Thermische Zersetzung von ATH über Böhmit (AlOOH) zu Aluminiumoxid unter Wasserabgabe.^[23]

Ein Problem bei der Verwendung von Metallhydroxiden ist, dass große Füllmengen für den gewünschten Effekt notwendig sind. Für Böhmit oder Magnesiumhydroxid werden beispielsweise in Polypropylen mindestens 55 % Füllung benötigt.^[25] Der Zusatz von Lanthan(III)-oxid (La_2O_3)^[9] oder Ammoniumpolyphosphat (APP)^[13] kann die Flammschutzwirkung synergistisch verstärken.

Es ist zu bedenken, dass der hohe Zusatz an Metallhydroxiden zu einer schwerer zu verarbeitenden, da höherviskosen Polymerschmelze^[26] und einem steiferen Material führt^[27] Zudem reagieren sie mit Säuren unter Freisetzung von Wasser.^[28] Es ist daher nicht möglich, die erhaltenen Compounds in saurer Umgebung einzusetzen.

3.4. Halogenhaltige Flammschutzmittel

Halogenhaltige Flammschutzmittel stellen einen großen Teil der verwendeten Stoffe dar. Sie sind überall zu finden und werden in großem Maße produziert.^[29] Die am meisten produzierten halogenhaltigen Flammschutzmittel sind Tetrabrombisphenol A (TBBPA; FR-1524, ICL), polybromierte Diphenylether (PBDE, SAYTEX 102E, Albemarle) und Hexabromcyclododecan (HBCD; CD-75P, Great Lakes Solutions). Ihre Strukturen sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

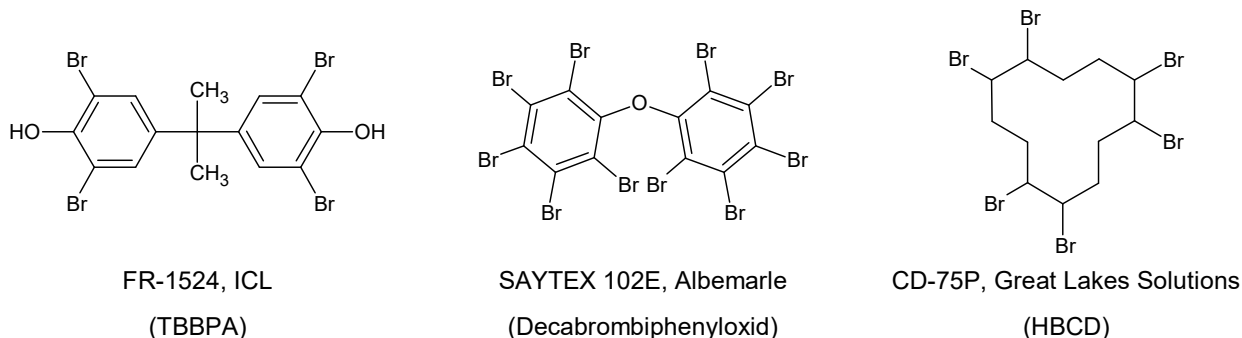
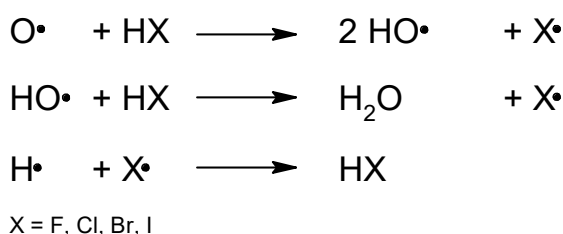


Abbildung 3.3: Chemische Strukturen kommerzieller, bromhaltiger Flammschutzmittel. ^{[30][31][32]}

Üblicherweise sind, falls Synergisten auf Antimon- oder Zinnbasis verwendet werden, nur relativ geringe Mengen unter 10 % nötig, um ausreichenden Flammwidrigkeit zu erreichen.^[6] Am effektivsten haben sich polybromierte Verbindungen herausgestellt. Bei den analogen Chlorverbindungen wird in etwa die doppelte Menge für den gleichen Effekt benötigt, die analogen Iodverbindungen sind thermisch nicht ausreichend stabil und verfärben das Polymer. Fluorverbindungen sind nicht als Flammschutzmittel geeignet, da sie thermisch sehr stabil sind, auch wenn der bei der Zersetzung freigesetzte Fluorwasserstoff ein effektiver Radikalinhibitor ist. Der allgemeine Wirkmechanismus dieser Flammschutzmittel ist auf die Bildung von Halogenwasserstoff zurückzuführen, der in der Gasphase in die radikalische Verbrennungsreaktion nach Schema 3.3 eingreift.^[22]



Schema 3.3: Radikalischer Mechanismus für die Flammschutzwirkung von halogenhaltigen Flammschutzmitteln.

Der Halogenwasserstoff kann unter Bildung von Halogenradikalen die Sauerstoff- und Hydroxylradikale abfangen und die stark exothermen Reaktionen in Schema 3.1 effektiv reduzieren. Zudem kann sich der Halogenwasserstoff regenerieren, indem aus dem Brennstoff Wasserstoffradikale abstrahiert werden.^[22]

Besonders effektiv ist die Flammschutzmittelwirkung von Halogenverbindungen durch die Zugabe von Antimon(III)-oxid (Sb_2O_3) oder dem, bezogen auf die eingesetzte Masse effektiveren, Antimon(V)-oxid (Sb_2O_5). Im Allgemeinen wird Sb_2O_3 verwendet. Es ist anzunehmen, dass dieser Synergismus auf die Bildung von Antimonhalogeniden zurückzuführen ist.^[22]

Der guten Flammschutzwirkung dieser Verbindungen stehen allerdings gravierende Nachteile gegenüber. Gerade polybromierte Verbindungen sind stark persistent und reichern sich in der gesamten Umwelt an. Sie sind vor allem in Gewässern und deren Bewohnern, aber auch in Muttermilch oder menschlichem Fettgewebe nachweisbar.^[33] Halogenhaltigen Flammschutzmitteln wurden zudem toxische Wirkungen nachgewiesen. Bei Studien an Mäusen sind Missbildungen und motorische Störungen beobachtet worden. Die Gedächtnisfunktion, Leber und Schilddrüse sind beeinträchtigt.^{[29][33]} Im Brandfall bildet sich zudem besonders dichter und toxischer Rauch.^[34]

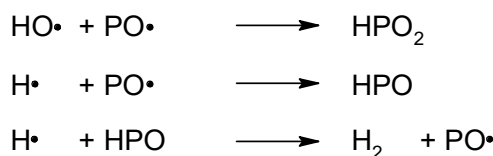
Zu berücksichtigen ist auch, dass die verwendeten Antimon-Synergisten wie Sb_2O_3 als lungenschädigend und karzinogen eingestuft sind.^[35]

Es ist daher zu empfehlen, auf halogenhaltige Flammschutzmittel soweit wie möglich zu verzichten und halogenfreie Alternativen zu entwickeln.

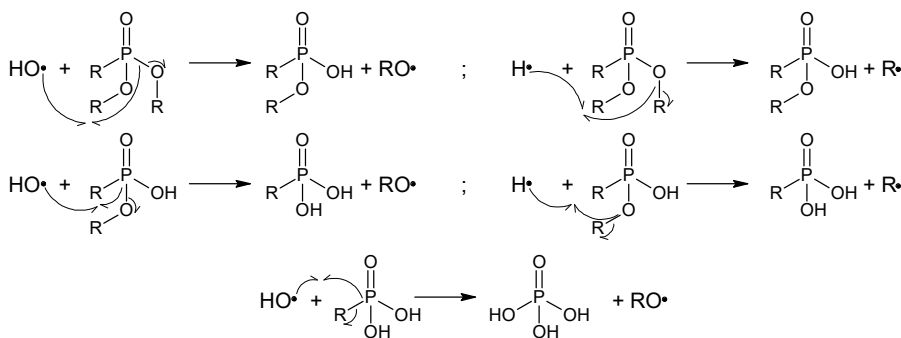
3.5. Phosphorhaltige Flammschutzmittel

Als phosphorhaltige Flammschutzmittel ist eine Vielzahl verschiedenster Verbindungen erhältlich. Diese Mittel können in der Gasphase und/oder in der kondensierten Phase wirken. Ihre Wirkungsweise lässt sich durch Synergisten und das verwendete Polymer beeinflussen. Mechanistische Analysen sind jedoch in der Literatur nur selten anzutreffen.^[36]

Die Wirkung in der Gasphase wird auf die Bildung von phosphorhaltigen Radikalen zurückgeführt. Eine bedeutende Rolle spielt hierbei das PO-Radikal. Ebenso können flüchtige Phosphonsäureester als Radikalfänger dienen. Die Mechanismen sind in den Schemata 3.4 und 3.5 dargestellt.



Schema 3.4: Radikalischer Gasphasenmechanismus für die Wirkung von PO-Radikalen.^[36]

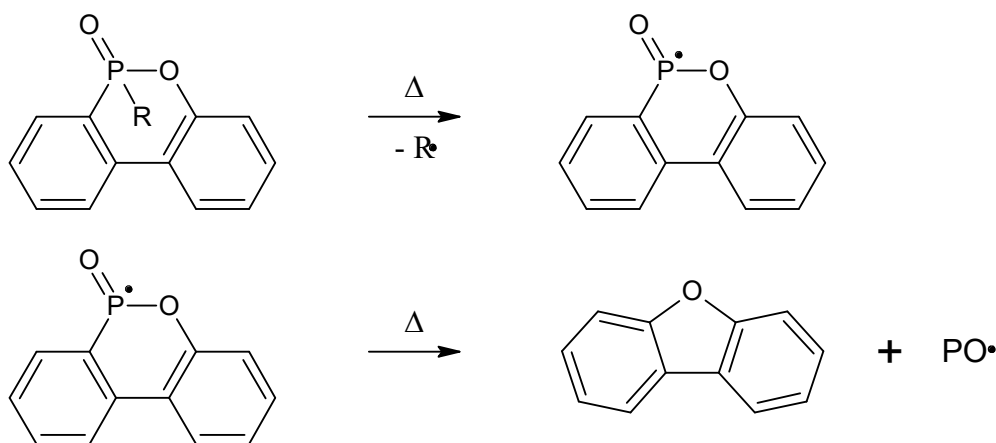


Schema 3.5: Radikalischer Gasphasenmechanismus der Radikalinhibition durch Phosphonate.^[37]

Es wird ersichtlich, dass ähnlich der halogenhaltigen Flammschutzmittel die Verbrennungsreaktion in der Gasphase durch Abfangen der OH- und H-Radikale erfolgt. Das PO-Radikal wirkt dabei ähnlich der Halogenwasserstoffmoleküle. Durch die Reaktion mit Wasserstoffradikalen kann der Inhibitor regeneriert werden.^[36]

Um eine Gasphasenaktivität der Flammschutzmittel zu erreichen, ist es notwendig, reaktive Verbindungen verdampfen zu können. Viele phosphorhaltige Flammschutzmittel zersetzen oder reagieren bei Hitze schon in der kondensierten Phase und können auch nichtflüchtige Verbindungen bilden. Diese können daher die Verbrennung in der Gasphase nicht inhibieren.^[36]

Bedeutende gasphasenaktive Flammschutzmittel sind vor allem Aluminiumdiethylphosphinat (DEPAL; Exolit OP 1230, Clariant) durch die Freisetzung von Diethylphosphonsäure^[38] und 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO; DO11, Metadynea) durch thermisch induzierte Freisetzung von PO-Radikalen.^[39] Auch roter Phosphor bildet bei der Verbrennung gasphasenaktive PO-Radikale.^[40] Die thermisch induzierte Bildung der PO-Radikale aus DOPO-Derivaten ist in Schema 3.6 abgebildet.



Schema 3.6: Mechanismus der thermisch induzierten Bildung von PO-Radikalen aus DOPO-Derivaten.^[39]

Neben der Flammschutzwirkung in der Gasphase können phosphorhaltige Flammschutzmittel auch in der kondensierten Phase wirken. Es ist dokumentiert, dass roter Phosphor in der Lage ist, in der kondensierten Phase Polymere gegenüber thermooxidativen Einflüssen zu stabilisieren. Die thermische Stabilität von PE kann durch 8 % Phosphor um 100 °C erhöht werden. Zudem wird die Alterung durch Hitze effektiv verhindert. Dieses Verhalten ist auf die radikalinhibierende Wirkung des Phosphors zurückzuführen.^[40]

Bei der Verbrennung bilden sich neben den radikalfangenden Spezies auch Phosphorsäure und Polyphosphorsäuren. Die Verbindungen sind stark hygroskopisch und bewirken eine Dehydratisierung des Polymers. Es kommt zu Cyclisierungen und der Ausbildung polyaromatischer Systeme.

Die hierdurch entstehenden Kohleschichten (*char*) schirmen das Material vom Sauerstoff der Atmosphäre ab und hemmen den Wärmetransport. Dieses Verhalten spielt bei den im Folgenden

behandelten Intumeszenzsystemen eine große Rolle.^[41] Ohne Intumeszenzsystem sind phosphorhaltige Flammschutzmittel für Polyolefine nur begrenzt einsetzbar. Wird DEPAL verwendet, so sind in PP mindestens 40 % Füllung notwendig, um UL 94 (3,2 mm) V-1 zu erreichen. Bei geringerem Zusatz brennt die Probe komplett ab.^[42] Der alleinige Einsatz von DOPO-Derivaten in PP wird in der Literatur nicht beschrieben.

3.6. Intumeszenzsysteme

Intumeszenzsysteme werden als Coating oder aber integriert in niedrigschmelzende Polymere verwendet. Sie wirken dadurch, dass im Brandfall eine isolierende Kohleschaumschicht ausgebildet wird. Hierfür werden drei Komponenten benötigt:^[11]

- Eine Kohlenstoffquelle
- Eine Säure
- Eine Treibgasquelle

Bei einem Feuer bewirkt die Säure eine verstärkte Verkohlung der Kohlenstoffquelle. Das aus der Treibgasquelle freigesetzte Gas bläst die Kohleschicht auf und bildet eine dicke schützende Schaumschicht, Polymer und Gasphase trennt und den Wärmetransport hindert.^[5] Eine typische Intumeszenzschicht ist auf Abbildung 3.4 abgebildet.

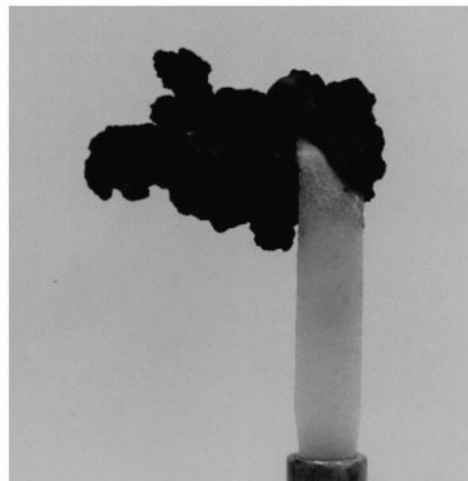


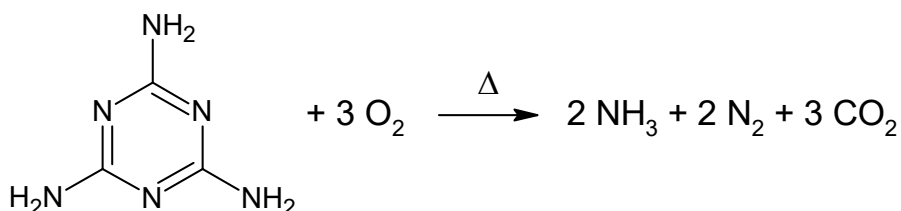
Abbildung 3.4: Abbildung einer Kunststoffprobe mit nach Beflammung entstandener Intumeszenzschicht.^[11]

Die Intumeszenzschicht besitzt neben der Schutzfunktion noch weitere Aufgaben. So konnte mittels Elektronenspinresonanz nachgewiesen werden, dass in der Kohleschicht größere Mengen an freien Radikalen vorhanden sind. Diese Radikale sind an der Ausbildung von Bindungen zwischen der

Kohleschicht und den Pyrolyseprodukten beteiligt. Somit wird die Menge freigesetzten Pyrolysegasen vermindert. Auch können diese freien Radikale die Verbrennungsreaktionen inhibieren.^[43]

Die Säure wird üblicherweise *in situ* während der Verbrennung erzeugt. Aus Phosphaten wie Ammoniumpolyphosphat (APP), Melaminphosphat oder Diammoniumpyrophosphat werden in der Hitze Phosphorsäure und Polyphosphorsäuren freigesetzt. Alternativ kann Diammoniumpentaborat als Borsäurequelle verwendet werden.^{[43][44]} In Blähgraphit wird in die Schichtstruktur eingelagerte Schwefel- oder Salpetersäure eingesetzt.^[45]

Als Treibgasquelle werden üblicherweise Stickstoffverbindungen benutzt, die während der Verbrennung unter anderem Ammoniakgas freisetzen. Die oben genannten Ammoniumsalze wirken deshalb zusätzlich zu ihrer Rolle als Säurequelle auch als Treibgasquelle. Alternativ werden vor allem Melamin- oder Harnstoffderivate verwendet, die einen hohen Stickstoffanteil haben. Melamin beispielsweise verbrennt nach Schema 3.7 zu Kohlenstoffdioxid, Ammoniak und Stickstoff.^{[11][21]}



Schema 3.7: Reaktionsgleichung der Verbrennung von Melamin zu den Treibgasen NH_3 , N_2 und CO_2 .^[21]

Als dritte Komponente sind Kohlebildner notwendig. Klassischerweise werden hierfür Polyole verwendet. Neben Pentaerythrit (PER) und natürlichen Polyolen wie Xylitol, Mannitol, Sorbitol, β -Cyclodextrin, Stärke oder Lignin, können auch einige Polymere wie Polyamid 6 effektiv als Kohlenstoffquelle verwendet werden.^{[43][46]} Das System APP/PER ist hierbei am meisten untersucht worden. Das optimale Verhältnis liegt hier bei 3:1.^[47]

Eine Weiterentwicklung der klassischen Intumeszenzsysteme auf PER-Basis stellen Kombinationen aus Ammonium- oder Melaminpolyphosphat und Melaminderivaten dar. Die verwendeten Melaminderivate dienen hierbei nicht nur als Treibgas- sondern auch als Kohlenstoffquelle. Neben Melamin^[47], werden hierfür in der Literatur diverse Triazinderivate beschrieben.^{[12][48][49][50]} Kommerziell sind PPM Triazin HF (MCA Technologies) und CFA (Guangzhou XiJia Chemical Co.,Ltd) erhältlich. Eine Auswahl davon ist auf Abbildung 3.5 dargestellt.

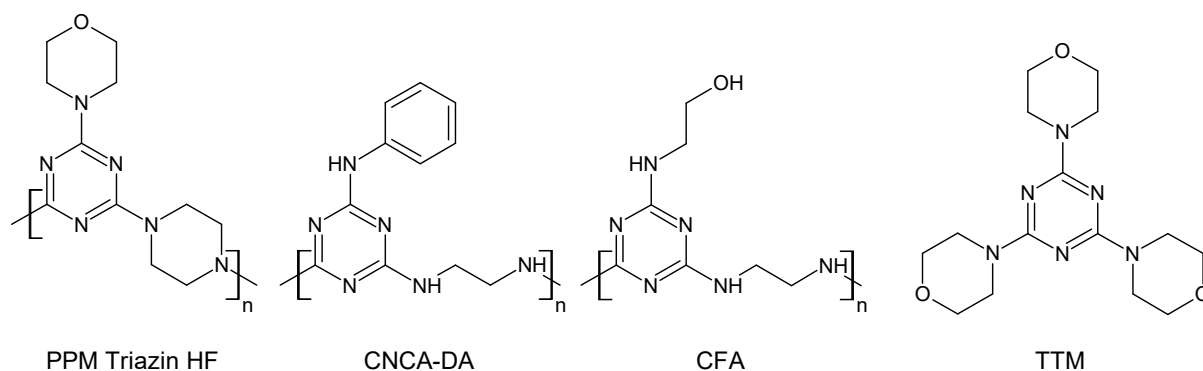


Abbildung 3.5: Übersicht über in Intumeszenzsystemen verwendete Melaminderivate.^{[12][48][49][50]}

Die Wirkung des Intumeszenzsystems kann durch Zugabe kleiner Mengen eines Promotors verstärkt werden. Dieser Promotor bewirkt die Bildung einer kompakteren und einheitlicheren Kohleschicht, die das Polymer besser schützt. Zudem kann die thermische Stabilität des Materials verbessert werden.^[51] Hierfür können im Besonderen Schwermetallverbindungen wie Cobalt-^[52] und Molybdän-Komplexe^[53] als Promotoren eingesetzt. Ein positiver Einfluss auf Intumeszenzsysteme durch geringfügige Beigabe von Lanthan(III)-oxid (La_2O_3),^[54] Nickel-modifiziertem Nanoclay^[50] und organophilem α -Zirkonium(IV)-hydrogenphosphat^[55] wird in der Literatur ebenso beschrieben wie Zink- und Zinn(IV)-oxid,^[56] sowie die kommerziell als Flammenschutzmittel vertriebenen Zinkstannat (Flamtard S, William Blythe), Zinkhydroxystannat (Flamtard H, William Blythe)^[56] und Zinkborat (Firebrake ZB, Borax).^[57] Ebenso wie Zinkborat sind auch andere Borverbindungen wie Lanthanborat, Borphosphat und Bor- und Silicium-haltige präkeramische Oligomere verwendbar. Allerdings sollten nicht mehr als 1 % davon verwendet werden, da darüber hinaus die Wirkung wieder abnimmt.^[58] Heutzutage sollte allerdings auf Borate als Additive verzichtet werden. Während beispielsweise Zinkborat im Jahre 2000 noch als ungefährliche Substanz angesehen wurde^[59], so wird es heutzutage als hochumweltschädlich und teratogen eingestuft.^[60] Intumeszenzsysteme sind beim Flammenschutz von Polyolefinen hochinteressant, da sie im Gegensatz zu anderen Produkten im Brandfall kaum Abtropfen zeigen. Im Allgemeinen werden ca. 30 % Flammschutz benötigt.^[11]

3.7. Modifiziertes Ammoniumpolyphosphat

Aufgrund der hohen Polarität von Ammoniumpolyphosphat ergeben sich für die praktische Anwendung in Polymeren zwei Probleme. Einerseits ist die Kompatibilität mit der unpolaren Polymermatrix gering, andererseits ist APP relativ gut wasserlöslich, wodurch es aus dem Material herausgelöst werden kann. Hierdurch wird die Flammgeschutzwirkung stark beeinträchtigt.^[61]

Die Lösung dieser Probleme liegt in der Erzeugung einer weniger polaren Oberfläche. Grundsätzlich gibt es hierfür zwei Möglichkeiten: Entweder wird die Oberfläche der APP-Partikel chemisch modifiziert, oder es wird eine Trennschicht als Coating oder Verkapselung aufgetragen. Im Folgenden werden die in der Literatur beschriebenen Modifizierungsmethoden erläutert:

Für die Oberflächenmodifizierung werden in der Literatur vor allem siliciumorganische Verbindungen^{[62][63]} und Amine^{[64][65]} beschrieben. Die Anbindung erfolgt über die auf der Partikeloberfläche des APPs befindlichen OH-Gruppen unter Ausbildung von Phosphorsäureamiden oder P-O-Si-Bindungen. Die Verwendung von Si-modifiziertem APP führt zu einer geringeren Wasserlöslichkeit und besserer Verteilung in der Polymermatrix. In Kombination mit Polyolen oder Triazin-Polymeren lassen sich Intumeszenzflammschutzmittel herstellen, die kompaktere Kohleschichten ausbilden als bei der Verwendung unmodifiziertem APPs. Auch zeigen Systeme mit dem modifizierten APP einen geringeren Einfluss auf mechanische Eigenschaften als bei reinem Ammoniumpolyphosphat.^{[62][63]}

Wird das APP mit Aminen wie Piperazin oder Ethanolamin modifiziert, so wird die Kompatibilität mit der Polymermatrix nicht verbessert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass keine unpolaren Amine mit großen aliphatischen oder aromatischen Gruppen verwendet werden.^[64] Allerdings wirken die so modifizierten Ammoniumpolyphosphat-Partikel ohne weitere Synergisten in Polypropylen flammschützend. So erreichen Compounds mit 35 % Ethanolamin-modifiziertem APP oder 22 % Piperazin-modifiziertem APP in PP beim UL 94-Test (3,2 mm) eine V-0-Klassifizierung ohne Abtropfen. Ein Mechanismus wie bei dem System APP/Triazin ist zu erwarten.^{[64][65]}

Als Methode zur Verbesserung der Kompatibilität werden Verkapselungen mit stickstoffhaltigen Polymeren wie oder Harnstoff-Formaldehyd-Harze,^[61] Polyharnstoffe^[66] und vor allem Melamin-Formaldehyd-Harze verwendet.^[67] Hierdurch können nicht nur das APP, sondern auch polare Synergisten wie Polyole kompatibel gemacht werden.^[68] Diese verkapselten APPs zeigen gegenüber unmodifiziertem APP bessere Flammgeschutzeigenschaften bei geringerer Wasserlöslichkeit und besserer Verteilung im Polymer. Sie wurden in Kombination mit Melaminderivaten^{[69][70]} und in größerem Umfang mit Polyolen wie Pentaerythrit^{[71][72][73]} oder Dipentaerythrit^[68] erfolgreich untersucht. Als

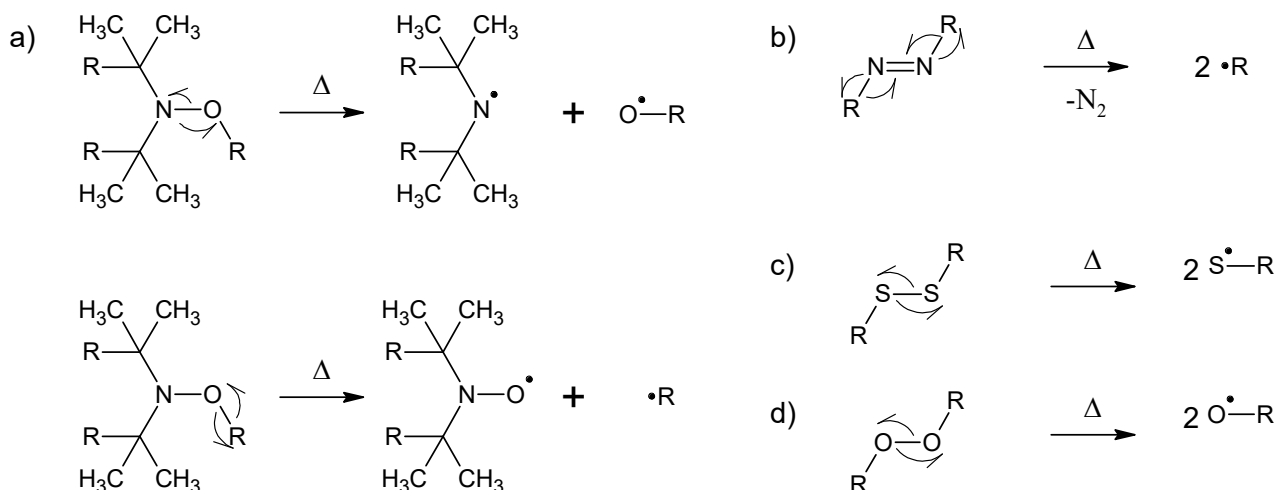
Alternative zu stickstoffhaltigen Harzen wird die Verkapselung durch Polymerisation von Hydroxylsilikonölen beschrieben. Auch in diesem Fall wird eine Verbesserung des Brandverhaltens und der thermischen Stabilität bei geringerer Wasserlöslichkeit beschrieben.^[74]

Bisher nicht untersucht wurde, inwiefern das Kapselmaterial als Flammenschutzkomponente verwendet werden und Melaminderivate ersetzt werden kann. Ebenso gibt es keine Untersuchungen zur Wirkung von Radikalgeneratoren oder Promotoren in Systemen mit modifizierten APPs.

3.8. Radikalgeneratoren

Radikalgeneratoren als Polymeradditive wurden lange Zeit nur als Stabilisatoren verwendet. So sind sie in der Lage, durch Lichteinstrahlung oder Hitze entstehende Radikale im Polymer abzufangen.^[75] Seit einiger Zeit sind sie zudem als Flammenschutzmittel in den Fokus geraten, da sie unter thermischer Belastung Radikale bilden, welche die Verbrennungsreaktion stören und die Wirkung von polybromierten Flammenschutzmitteln verstärken. Zudem beschleunigen sie die Zersetzung des Polymers im Feuer. Hierdurch wird eine Brandausbreitung vermieden, da das unbeschädigte Material keinen direkten Kontakt mehr zur Flamme hat.^{[76][77]}

Eine Vielzahl von Stoffklassen können als Radikalgeneratoren dienen. Hierzu zählen Nitroxylether gehinderter Amine (NOR-HALS),^[78] Azoalkane,^[79] Peroxide^[80] und Disulfide.^[81] Kommerziell sind als NOR-HALS Flamestab NOR 116 (BASF) und Hostavin NOW (Clariant) erhältlich. Die Mechanismen zur Radikalerzeugung sind in Schema 3.8 dargestellt. Sie beruhen auf der homolytischen Spaltung instabiler chemischer Gruppen.



Schema 3.8: Mechanismus der thermisch induzierten Radikalerzeugung aus Nitroxylethern (a),^[78] Azoalkanen (b)^[79] Disulfiden (c),^[81] und Peroxiden (d).^[82]

Radikalgeneratoren sind schon in kleinen Mengen effektiv. So sind 0,5 % von NOR 116 oder einigen Disulfiden ausreichend, um Polypropylen zum Selbstverlöschen zu bringen.^[81] Ein grundsätzliches Problem bei der Verwendung von Radikalgeneratoren ist, da die schnelle Zersetzung des Polymers zu starkem Abtropfen führt. So können in den meisten Fällen brennende Tropfen im UL 94-Test nicht verhindert werden.^[76]

4. Methoden

4.1. Extrusion

Beim Compoundieren werden Additive in das Polymer eingearbeitet und das Material homogenisiert und anschließend granuliert. Das Einarbeiten und Homogenisieren wird häufig im Extruder durchgeführt. Hierbei werden die einzelnen Komponenten über Feeder auf eine beheizte Schnecke oder Doppelschnecke gegeben, dort vermischt und anschließend durch eine Blende gepresst, die dem resultierenden Strang seine Form, beispielsweise als Rohr, Platte oder Folie, gibt. Die Schnecke kann hierbei in seltenen Fällen auch entlang der Transportrichtung beweglich sein und somit zudem als Kolben wirken.^[83] In dieser Arbeit werden die Compounds mit einem *Thermo Scientific Process 11* verarbeitet, wie er in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Es handelt sich hierbei um einen gleichläufigen Doppelschneckenextruder mit ineinandergreifenden Schnecken.^[84]



Abbildung 4.1: Bild des in dieser Arbeit verwendeten *Thermo Scientific Process 11*.

Eine schematische Abbildung des Aufbaus eines Doppelschneckenextruders ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

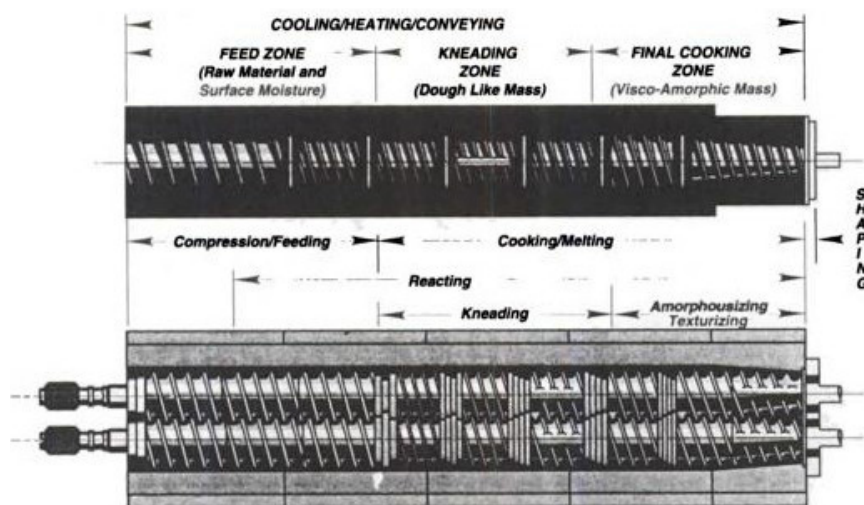


Abbildung 4.2: Schematische Abbildung des Aufbaus eines Doppelschneckenextruders.^[85]

Im Gegensatz zu Einzelschneckenextrudern basiert der Transport der Polymerschmelze beim Doppelschneckenextruder auf der Reibung zwischen Schmelze mit der Schnecke. Compounds mit geringer Reibung sind daher nicht einsetzbar. Zudem erfolgt der Transport bei diesem dadurch, dass immer weiter Material nachgedrückt wird. Dieser Effekt ist bei ineinandergreifenden gegenläufigen Schnecken am höchsten. Das Fließverhalten der Schmelze im Doppelschneckenextruder ist zudem deutlich komplizierter als im Einzelschneckenextruder. Dies führt zu besserer Durchmischung und besserer Temperaturkontrolle. Allerdings ist das Verhalten des Extruders dadurch schlechter vorhersehbar. Da somit auch die Wirkung einzelner Schneckenkonfigurationen nur schwer einzuschätzen ist, werden üblicherweise modulare Schnecken verwendet, die hohe Flexibilität ermöglichen.^[86]

Ineinandergreifende Doppelschneckenextruder haben positives Förderverhalten. Der Durchsatz ist vom Druck und der Reibung nahezu unabhängig. Dies ist bei nicht ineinandergreifenden Doppelschneckenextrudern und Einzelschneckenextrudern nicht der Fall. Dafür zeigen sie eine bessere axiale Durchmischung.^[86] Im Vergleich von gleich- und gegenläufigen Doppelschneckenextrudern zeigt sich, dass gegenläufige Extruder höheres positives Förderverhalten zeigen. Allerdings herrschen im gleichläufigen Doppelschneckenextruder höhere Scherkräfte. Dies führt zu einer besseren distributiven Durchmischung, während der gegenläufigen Extruder eine bessere dispergierende Durchmischung zeigt, was auf eine hohe Flussrate an lokalen Stellen hoher Scherrate zurückzuführen ist. Es lässt sich somit sagen, dass gleichläufige Doppelschneckenextruder besser für das Herstellen von Blends geeignet sind, während gegenläufige Doppelschneckenextruder Feststoffe besser in der Polymermatrix verteilen können.^[87]

4.2. Formpressen

Die für diese Arbeit notwendigen Prüfstäbe werden durch Formpressen hergestellt. Hierfür wird eine *Collin LP 300P*-Laborpresse verwendet, wie sie in Abbildung 4.3 abgebildet ist.



Abbildung 4.3: Foto der Verwendeten *Collin LP 300P*-Laborpresse.

Das Formpressen stellt eine der ältesten Verarbeitungstechniken dar, die vor allem für die Verarbeitung von Duromerharzen verwendet wird. Hierbei wird eine Polymerschmelze oder ein ungehärtetes Polymerharz in eine Form gepresst. Harze werden üblicherweise während des Pressvorgangs ausgehärtet. Im Gegensatz zum Spritzgießen ist das Material geringeren Scherkräften ausgesetzt. Dies führt bei faserverstärkten Compounds zu geringerer Beschädigung der Fasern. Somit sind Compounds mit höherem Füllgrad verarbeitbar.^[88]

Der Prozess gliedert sich in mehrere Schritte. Es ist möglich, das Material vor der Verarbeitung vorzuheizen. Neben der kürzeren Presszeit, da das Polymer(harz) nicht in der Presse aufgeheizt werden muss, ist es hiermit auch möglich, eine Vorform herzustellen. Diese enthält eine genau spezifizierte Menge Compound. Das Polymergranulat oder -harz oder die Vorform wird in die beheizte Pressform gegeben. Beim langsamen Zusammenfahren der Pressplatten wird das Compound aufgeschmolzen und die Schmelze füllt die Pressform. Unter Druck füllt diese alle Hohlräume aus. Bei Polymerharzen wird der Druck zum Aushärten für einige Zeit beibehalten. Wird die Presse geöffnet, so kann das Formteil entnommen werden.^[89]

Ein Problem beim Formpressen stellt die Kontrolle der Materialeigenschaften, selbst unter kontrollierten Laborbedingungen dar. Eine Abweichung von bis zu 50 % in Zugkraft und Elastizitätsmodul aufgrund von Inhomogenitäten werden in der Literatur beschrieben.^[88]

4.3. Flammschutzmessungen nach UL 94

Um die Wirkung der verwendeten Flammschutzmittel im Polymer zu bewerten, werden Vertikalbrenntests nach UL 94 mit dem in Abbildung 4.4 dargestellten WAZAU UL 94 Test Device durchgeführt. Alle Proben werden zuvor für mindestens zwei Tage bei 23 °C und 50-60 % rel. Luftfeuchtigkeit vorkonditioniert.



Abbildung 4.4: Foto der verwendeten UL 94 Testkammer von WAZAU.

Für die Messungen wird der auf Abbildung 4.5 gezeigte Aufbau verwendet.

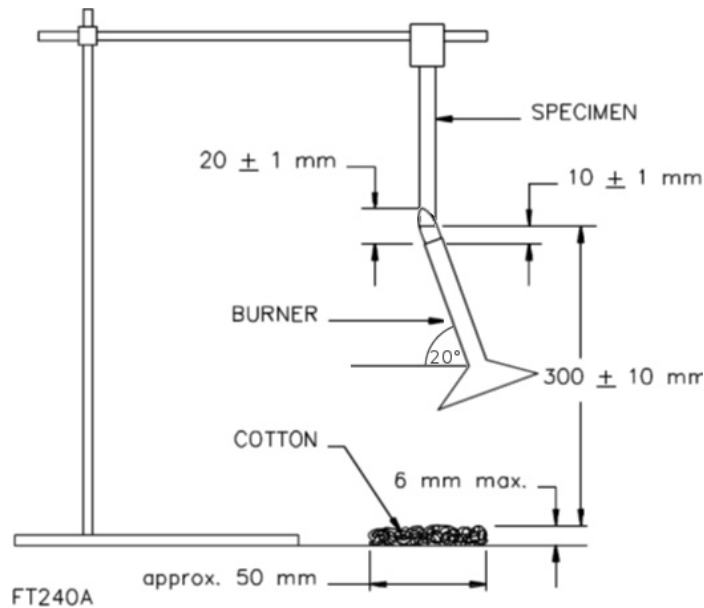


Abbildung 4.5: Aufbau für Flammenschutzmessungen nach UL 94. In dieser Arbeit wird der Brenner um 20 °C geneigt.^[90]

Die Probe mit einer Länge von 125 ± 5 mm, einer Breite von $13,0 \pm 0,5$ mm und definierter Dicke, in dieser Arbeit 1,6 mm, wird für 10 s mit einem Methangasbrenner mit einer Leistung von 50 W im Abstand von 1 cm beflammt. Sobald die Probe erlischt, wird sie, sollte sie nicht komplett abgebrannt sein, erneut für 10 s beflammt. Beide Nachbrennzeiten, sowie die Anzahl der gebildeten Tropfen während und nach den Beflammungen wird ebenso wie ein eventuelles Entzünden der 30 cm unter der Probe befindlichen Watte protokolliert. Pro Compound werden fünf Probekörper gemessen. Sollte die Einstufung nicht eindeutig sein, so wird eine weitere Serie von fünf Proben gemessen. Im Zweifel wird danach die schlechtere Einstufung gewählt. Die Einstufung erfolgt gemäß Tabelle 4.1.^[90]

Tabelle 4.1: Kriterien für eine Klassifizierung im Vertikalbrenntest nach UL 94.^[90]

	Klassifizierung (Kl.)		
	V-0	V-1	V-2
Einzelne Nachbrennzeiten	< 10 s	< 30 s	< 30 s
Summe der Nachbrennzeiten von 5 Proben	< 50 s	< 250 s	< 250 s
2. Nachbrennzeit + Nachglimmzeit	< 30 s	< 60 s	< 60 s
Abbrennen oder Glimmen bis zur Halterung	Nein	Nein	Nein
Entzündung der Watte	Nein	Nein	Ja

Eine V-0-Klassifizierung wird bei einzelnen Nachbrennzeiten unter 10 s und der Summe der Gesamtnachbrennzeiten von 5 Proben unter 50 s erreicht. Hierbei darf der Watteindikator nicht werden. Bei Brennzeiten unter 30 s und der Summe von fünf Gesamtnachbrennzeiten unter 250 s wird V-1 erreicht. Sollte allerdings die Watte entzündet werden, resultiert daraus nur V-2. Bei längeren Brennzeiten oder vollständigem Abbrennen der Probe ist der Test nicht bestanden (n.b.).^[90]

Der UL 94-Test wird routinemäßig zur Bewertung des Brandverhaltens von Polymeren verwendet. Er misst die Entflammbarkeit und das Tropfverhalten. Allerdings erlaubt das einfache Modell keine differenzierte Beurteilung des Flammenschutzmittels. So werden Rauchdichte und -toxizität, sowie die freiwerdende Wärme nicht berücksichtigt. Rückschlüsse auf andere Flammenschutztests wie den SBI-Test sind daher nur begrenzt möglich.^[91]

4.4. Zugdehnungsmessungen

Um die mechanischen Eigenschaften der Compounds zu bewerten, werden Zugdehnungsmessungen mit einer *Zwick/Roell Z2.5 zwickiLine*-Materialprüfmaschine durchgeführt. Die Bewertung erfolgt über die Zugspannung σ , die Dehnung ϵ und den Elastizitätsmodul E . Bei kleinen Auslenkungen gilt das Hookesche Gesetz und die angelegte Spannung, der Quotient aus Kraft F und Fläche A , ist proportional zur Ausdehnung.^[92]

Durch die aus der Zugdehnungsmessung erhaltenen Zugspannungen und Dehnungen kann ermittelt werden, bis zu welcher Kraft das Material beansprucht werden kann und wie weit es sich zerstörungsfrei dehnen lässt. Der Elastizitätsmodul dient als Gradmaß für die Elastizität des Materials, wobei ein hoher Modul für große Steifigkeit steht. Ein typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist in Abbildung 4.6 abgebildet.

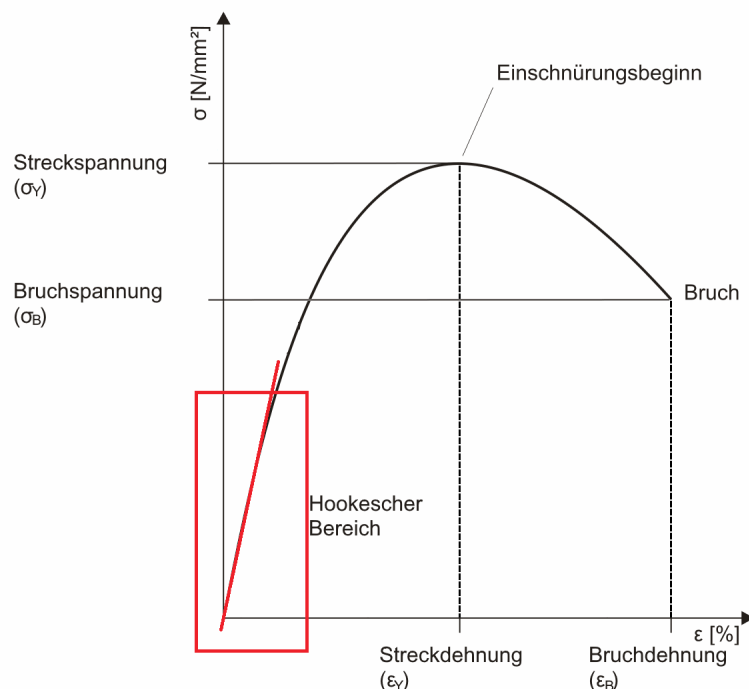


Abbildung 4.6: Beschriftetes Schema einer Spannungs-Dehnungs-Kurve.^[93]

Die Zugdehnungsmessungen werden nach DIN EN ISO 527 durchgeführt. Hiernach sind alle Probekörper für mindestens 16 h bei $23 \pm 2^\circ \text{C}$ und rel. Luftfeuchtigkeit von 50-60 % zu konditionieren. Es sind mindestens fünf Probekörper pro Compound zu messen. Zur Bestimmung des

Elastizitätsmoduls muss im Hookeschen Bereich eine Dehnrage von $1 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ gewählt werden. Nach der Norm sind verschiedene Zugstäbe zulässig. Die Maße des verwendeten Probekörpertyps 1BA sind in Abbildung 4.7 gezeigt.^{[94][95]}

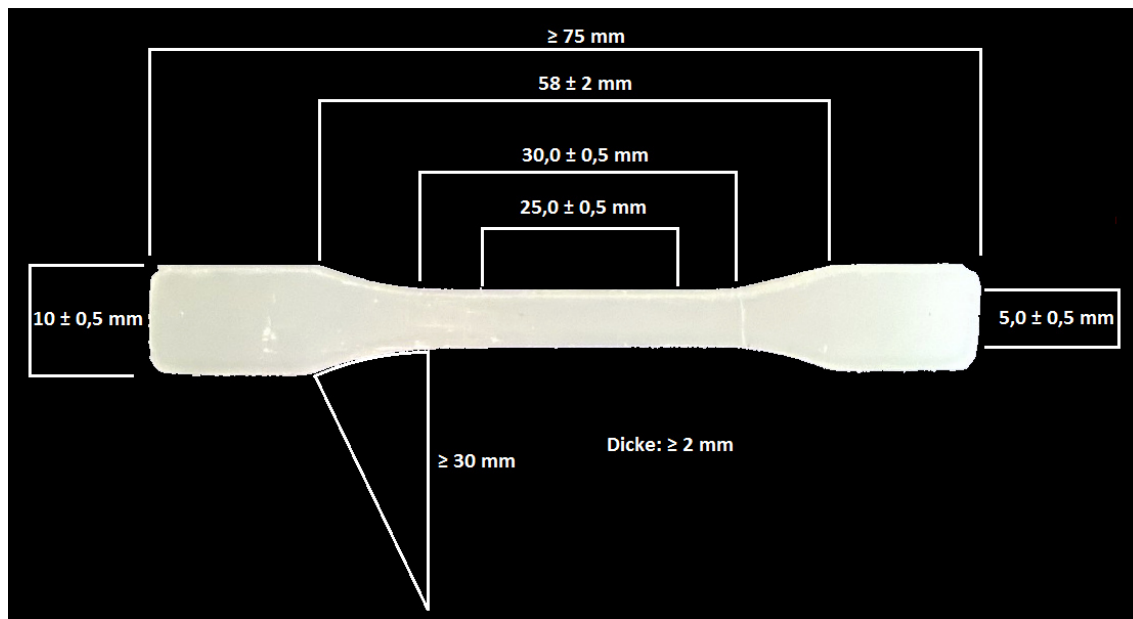
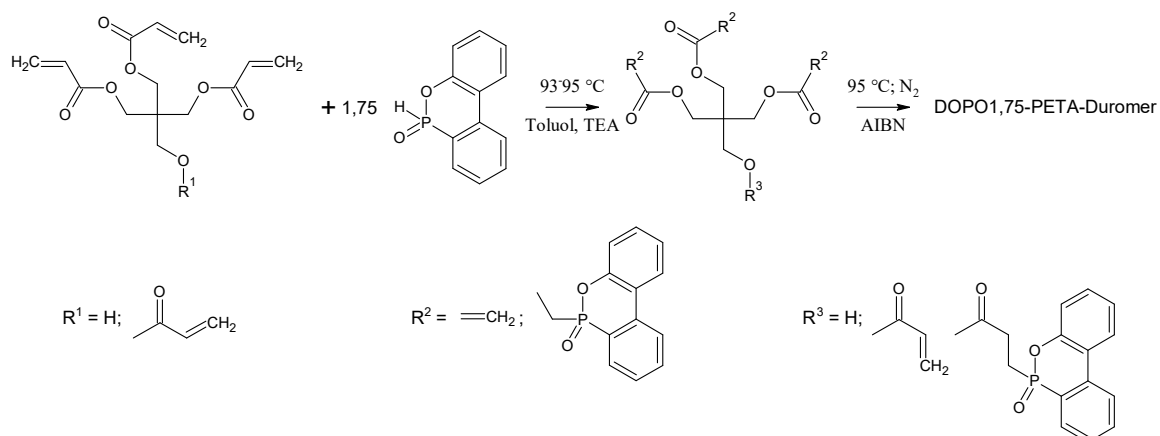


Abbildung 4.7: Maße eines Zugstabs Typ 1BA nach DIN EN ISO 527.^[95]

5. Durchführung

5.1. Synthese eines DOPO-PETA-Duomers (DOPAc-Duomer)



Schema 5.1: Synthese von DOPO1,75-PETA-Duomer. Da das verwendete SR295 eine Mischung aus Pentaerythrittri- und tetraacrylat ist und nur partiell phosphoryliert wird, entsteht als Zwischenstufe ein Stoffgemisch.

Alle Chemikalien werden ohne weitere Aufreinigung verwendet. In einem 2 L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Stickstoffüberleitung und Innenthermometer werden 132,3 g (0,40 mol; 1 Äq.) Sartomer SR295 (Pentaerythrittetraacrylat, PETA) und 151,3 g (0,70 mol; 1,75 Äq.) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) in 800 mL Toluol bei 90 °C gelöst. Es werden 14,1 g (0,14 mol; 0,35 Äq.) Triethylamin innerhalb von 2:30 h unter Rühren bei 93-95 °C Innentemperatur zugetropft. Es bilden sich zwei Phasen, die separat mittels ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie analysiert werden. Anschließend wird die Mischung beider Phasen weitere 1:30 h bei 93-95 °C gerührt. Die Apparatur wird unter Stickstoffüberleitung über Nacht abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff für 1:30 h bei 93-95 °C gerührt. Anschließend werden unter starkem Rühren etwa 4/5 von 4,8 g (1,1 mmol; 0,003 Äq.) einer AIBN-Lösung (0,2 M in Toluol) zugetropft. Der Rest der AIBN-Lösung wird 15 min später zugegeben. Hierbei tritt Aufschäumen der Reaktionsmischung auf und ein farbloser Feststoff fällt aus. Die Reaktionsmischung wird weitere 1:30 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C wird der farblose Feststoff abfiltriert, mit warmem Toluol gewaschen und 4 h bei 215 °C und 10 mbar im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es werden 266,7 g (94 % d. Theo.) farbloser Feststoff erhalten.

Spektren:

Obere Phase:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm= 8,0-7,8 (m; 1H; Aromaten DOPO); 7,7-7,1 (m; 103H; Aromaten DOPO+Toluol), 6,5-6,3 (m; 1H; Acrylat-Doppelbindung *syn*-CH₂), 6,2-6,0 (m; 1H; Acrylat-Doppelbindung CH), 5,9-5,7 (m; 1H; Acrylat-Doppelbindung *anti*-CH₂), 4,5-3,3 (m; 3H; CH₂-Gruppen PER-Einheit, CH₂-P), 2,6 (q; *J*= 7,2 Hz; 1H; CH₂-Gruppen TEA), 2,4 (s; 51H; CH₃-Gruppe Toluol, CH₂-CH₂-P), 1,1 (t; *J*= 7,2 Hz; 3H; CH₃-Gruppen TEA)

³¹P-NMR (122 MHz, CDCl₃, ¹H-entkoppelt) δ/ppm= 36,8-35,1 (Produkt; 93 %), 20,1 (DOPO, 6 %), 4,7 (DOPO ringoffen; 1 %).

Untere Phase:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm= 8,1-7,8 (m; 6H; Aromaten DOPO), 7,8-7,3 (m; 6H; Aromaten DOPO), 7,3-7,1 (m; 26H; Aromaten DOPO+Toluol), 6,5-6,2 (m; 1H; Acrylat-Doppelbindung *syn*-CH₂), 6,2-6,0 (m; 1H; Acrylat-Doppelbindung CH), 5,9-5,7 (m; 1H; Acrylat-Doppelbindung *anti*-CH₂), 4,5-3,3 (m; 6H; CH₂-Gruppen PER-Einheit, CH₂-P), 2,8 (q; *J*= 7,3 Hz; 0H; CH₂-Gruppen TEA), 2,4 (s; 15H; CH₃-Gruppe Toluol, CH₂-CH₂-P), 1,2 (t; *J*= 7,3 Hz; 1H; CH₃-Gruppen TEA)

³¹P-NMR (122 MHz, CDCl₃, ¹H-entkoppelt) δ/ppm= 36,7-35,1 (Produkt; 97 %), 19,8 (DOPO; 3 %), 4,4 % (DOPO ringoffen; 1 %).

5.2. Extrusionen

Falls nicht anders beschrieben, werden Materialien ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Ineos und Borealis Polypropylen sowie *Paxymex* BGMB64 und *Paxymex* MB706 werden mit flüssigem Stickstoff versprödet und mittels Ultrazentrifugalmühle *Retsch ZM 200* mit 10000 rpm und einem 2 mm-Sieb gemahlen. Anschließend werden sie über Nacht bei 70 °C und 10 mbar im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Pentaerythrit und Nanomer I.44P werden für 6 h bei 90 °C und 10 mbar getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Hostavin NOW wird im Mörser zerstoßen. Nofia HM1100 und Nofia OL9000 werden 24 h bei 95 °C bzw. 75 °C getrocknet und mit einem Hammer zerschlagen. Charmor PP 1100 wird 10 h bei 85 °C, Dipentaerythrit 10 h bei 75 °C getrocknet.

Die Compounds werden mit einem *Thermo Scientific Process 11* Doppelschnecken-Miniextruder hergestellt. Die Heizung des Extruders besteht aus 7 Heizzonen und der Düsenheizung. Das verwendete Temperaturprofil ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Temperaturprofil für die Extrusion von Polypropylen.

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Düse
170 °C	180 °C	190 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C

Die Schneckenkonfiguration ist auf Abbildung 5.1 abgebildet.

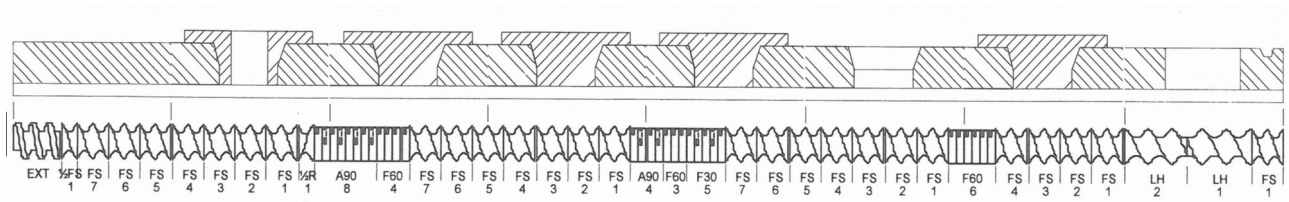


Abbildung 5.1: Schneckenkonfiguration des Thermo Scientific Process 11 Doppelschneckenextruders.^[96]

Die eingesetzten Polymer-Additiv-Mischungen werden als *dry blend* von 150-200 g in den volumetrischen Einschneckendosierer gefüllt. Vor jeder Extrusion wird zuerst für mindestens fünf Minuten mit reinem Polypropylen und dem als nächstes zu verwendenden *dry blend* gespült. Die Compoundierung erfolgt bei einer Schneckendrehzahl von 150 rpm und einem Durchsatz von etwa $6 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Anschließend wird das Material durch eine Strangdüse mit einem Durchmesser von 2 mm ausgestoßen, im Wasserbad abgeschreckt, im Stickstoffstrom getrocknet und mittels *VariCut Granulator Process 11* zu 2 mm langen Granulatkörnern geschnitten. Der Aufbau ist in den Abbildungen 5.2 und 5.3 gezeigt.



Abbildung 5.2: Aufbau von Miniextruder und Kühlstrecke während der Extrusion.



Abbildung 5.3: Abbildung des Granulators während der Extrusion.

Die hergestellten Compounds sind, nach Konzept sortiert, im Anhang aufgeführt.

5.3. Formpressen

Zum Herstellen von Prüfkörpern für UL 94, Dauerbeflammung und Zugversuche wird eine *Collin LP 300P* Laborpresse verwendet. Die Pressform für UL 94-Stäbe erzeugt fünf Probekörper der Maße 1,6x12,7x127 mm³. Die Pressform für Zugstäbe erzeugt fünf Probekörper Typ 1BA gemäß DIN EN ISO 527-2 mit 8 cm Länge. Die verwendeten Einleger sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Für die Dauerbeflammung wurden Platten der Maße 100x100x4 mm³ gepresst.

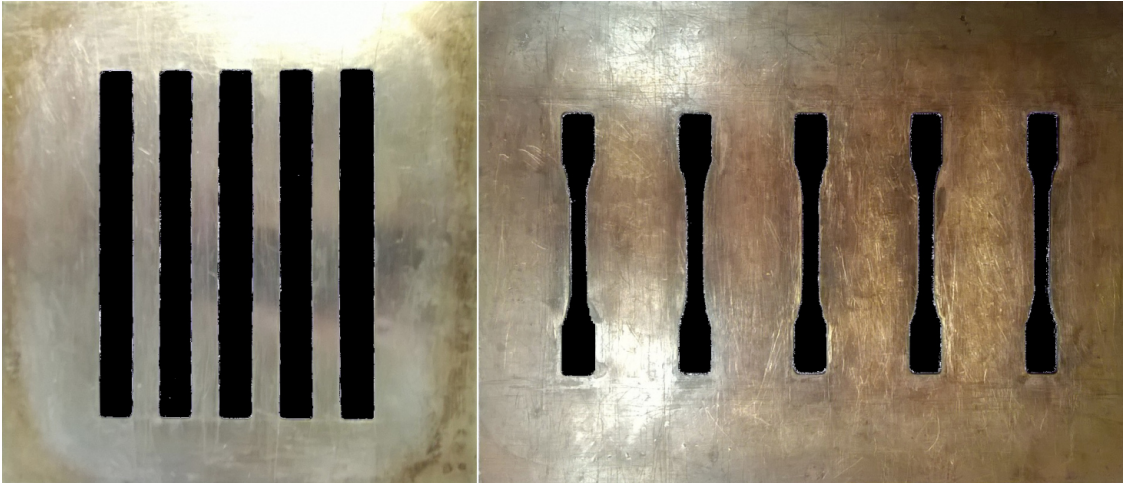


Abbildung 5.4: Fotos der verwendeten Pressformen für UL 94-Prüfkörper und Zugstäbe Typ 1BA.

Falls nicht anderweitig beschrieben wird nach folgendem Programm gepresst:

1. 1 min; 0 bar; 200 °C
2. 3 min; 50 bar; 200 °C
3. 5 min; 50 bar; auf 130 °C abkühlen.

Die gepressten Probekörper werden anschließend mittels Skalpell und Rasierklinge entgratet und mit Schleifpapier geglättet.

5.4. Charakterisierung

5.4.1. Flammschutzmessungen nach UL 94

Flammschutzmessungen werden mittels Vertikalbrenntest nach UL 94 in einem *WAZAU UL 94 Test Device* durchgeführt.^[90]

Hierzu werden die Proben zuerst bei 23 °C und 50-60 % rel. Luftfeuchtigkeit für mindestens 48 h vorkonditioniert.

Die Proben mit einer Dicke von 1,6 mm werden im Abstand von 30 cm zu einem Stück Watte vertikal am oberen Ende eingeklemmt. Die Probe wird zweimal mit einer Brennerflamme (50 W) im Abstand von 1 cm zum Brenner beflammt. Die Nachbrennzeit nach den einzelnen Beflammungen sowie eventuelle Tropfenbildung und Entflammung der Watte werden dokumentiert.

Für Brennzeit und Tropfenzahl werden die Mittelwerte mit Fehler bestimmt. Bei der Bildung von über 100 Tropfen wird nur „> 100“ angegeben.

5.4.2. Dauerbeflammung

Um die länger andauernde Hitzeeinwirkung des SBI-Tests zu simulieren werden Platten der Maße 100x100x4 mm³ mit dem in Abbildung 5.5 abgebildeten *contacto* Gasbrenner (1450 °C) beflammt.



Abbildung 5.5: Fotos des für die Dauerbeflammung benutzten *contacto* Gasbrenners.

Die folgenden Proben werden bis zum Auftreten eines Abtropfens beflammt:

- KB-PP-001 (100 % Borealis PP)
- KB-PP-051 (72,0 % Borealis PP; 18,9 % FR CROS 484, 8,1 % PPM Triazin HF; 1,0 % Firebrake ZB)
- KB-PP-122 (72,0 % Borealis PP, 19,9 % Exolit AP 462, 7,1 % CFA, 1,0 % ZnO)
- KB-PP-129 (72,0 % Borealis PP, 19,9 % Exolit AP 462, 7,1 % PPM Triazin HF, 1,0 % La₂O₃)
- KB-PP-136 (72,0 % Borealis PP, 19,1 % Exolit AP 462, 6,9 % PPM Triazin HF, 2,0 % Exolit OP 1230)

Der Zeitpunkt des ersten Abtropfens wird dokumentiert.

5.4.3. Zugdehnungsmessungen

Zugversuche mit den Compounds, die UL 94 V-0 bestanden haben, werden an einer *Zwick/Roell* 2.5 *zwickiLine* Material-Prüfmaschine mit Pneumatikbacken durchgeführt. Hierfür werden gepresste Zugstäbe Typ 1BA nach DIN EN ISO 527-2 von 2010 verwendet.^[95] Die Zugstäbe werden bei einem Backenabstand von 6 cm eingespannt, mit einer Vorkraft von 0,5 MPa gestreckt und zur Ermittlung des Zugmoduls bis zu einer relativen Dehnung von 0,25 % mit 0,5 mm·min⁻¹ auseinandergezogen. Anschließend werden die Stäbe mit 100 mm·min⁻¹ bis zu einer Dehnung von 100 % oder Bruch gezogen. Eine weitere Dehnung führt zu einer Ausdehnung der Einschnürungen auf den breiteren Teil der Zugstäbe und würde zu verfälschten Ergebnissen führen. Eine Belastung des Materials über die Gleichmaßdehnung ist für die Anwendung wie bei jedem Kunststoff nicht zu empfehlen. Für jedes Compound werden 5 Zugstäbe vermessen.

5.4.4. Überprüfung der Säurestabilität

Zur Überprüfung der Säurestabilität der flammgeschützten PP-Compounds werden pro Compound zwei Streifen mit den Abmaßen von 30x13x1,6 mm³ für 18 h in 10 mL konzentrierter Salzsäure (37 %) gelagert. Die Proben werden anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und für 2 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Die Massen der Proben vor und nach dem Test werden verglichen.

6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die UL 94-Messergebnisse, sowie die mechanischen Eigenschaften der V-0-Materialien der in Kapitel 2 vorgestellten Konzepte aufgeführt und diskutiert. Anschließend erfolgt ein Vergleich der einzelnen Konzepte.

6.1. Referenzsysteme

Die Messergebnisse der UL 94-Tests der als Referenzsysteme hergestellten Compounds und der reinen Polypropylene sind in Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 aufgeführt. Hierbei wurden Compounds gewählt, die nur APP oder Triazin enthalten, um deren alleinige Flammenschutzwirkung und die Kombination mehrerer Flammenschutzmittel vergleichen zu können.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der UL 94-Tests der Referenzsysteme. PP = Borealis PP.















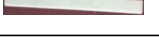



Nr.	% PP	Zusatz	% Zusatz	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-001	100,0	-	-	86,7 ± 1,9	>100	n.b.		
KB-PP-004	91,6	Triazin	8,4	108,6 ± 4,0	77 ± 1	n.b.		
KB-PP-007	72,0	FR CROS 484	28,0	78,6 ± 2,0	>100	n.b.		
KB-PP-013	72,0	FR CROS 489	28,0	90,8 ± 10,7	45 ± 1	n.b.		
KB-PP-018	72,0	FR CROS C40K	8,4	69,6 ± 1,1	> 100	n.b.		
KB-PP-038	72,0	Exolit AP 462	28,0	87,7 ± 3,4	>100	n.b.		

Tabelle 6.2: Ergebnisse der UL 94-Tests der Referenzsysteme. PP = Ineos PP.

Nr.	% PP	Zusatz	% Zusatz	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-002	100,0	-	-	104,7 ± 3,4	>100	n.b.		
KB-PP-024	91,6	Triazin	8,4	81,6 ± 3,3	67 ± 1	n.b.		
KB-PP-027	72,0	FR CROS 484	28,0	79,4 ± 1,4	> 100	n.b.		

Es ist offensichtlich, dass PPM Triazin HF oder (modifizierte) Ammoniumpolyphosphate allein wie erwartet keine Flammenschutzwirkung zeigen. Die Brennzeit wird nur im geringen Maße beeinflusst. Bei den Systemen mit 8,4 % Triazin in Borealis PP (KB-PP-004) und in Ineos PP (KB-PP-024) wird eine Reduktion des Abtropfens beobachtet. PPM Triazin HF zeigt somit offensichtlich, wenn auch schwach, tropfhemmende Eigenschaften. Ähnliches ist beim Einsatz von 28 % des gecoateten APPs

FR CROS 489 in Borealis PP zu beobachten. Da dieser Effekt bei der Zugabe von 28 % des modifizierten APPs FR CROS C40K (KB-PP-018) und des gekapselten APPs Exolit AP 462 (KB-PP-038) in Borealis PP sowie beim Einsatz von 28 % unmodifiziertem APP FR CROS 484 in beiden Polypropylenen (KB-PP-007; KB-PP-027) nicht auftritt, handelt es sich nicht um einen rein auf der Masse des Füllstoffs basierenden Effekt.

6.2. Modifizierung von APP

Der Einfluss der Modifizierung von APP auf das Brandverhalten wurde anhand eines Modellsystems bestehend aus 19,6 % APP und 8,4 % Triazin in Borealis PP untersucht. Zudem wurde ein System bestehend aus 19,6 % FR CROS 484, 6,4 % Triazin und 2 % Melaminharzkapseln verwendet, um zu überprüfen, inwiefern Triazin durch Kapselmaterial ersetzt werden kann. Bei den verkapselten APPs werden Compounds hergestellt, bei denen einmal 19,6 % APP eingesetzt werden und einmal das Kapselmaterial einen Teil des Triazins ersetzt. Hierbei enthält das einfach verkapselte APP H48E 5-10 % MF-Harz (Annahme: 7,5 %), das doppelt verkapselte APP H48E 15 % MF-Harz und das von Clariant produzierte Exolit AP 462 5 % Kapselmaterial (ausgehend von Exolit AP 462 und dem unverkapselten Exolit AP 423 und der Annahme, dass der Phosphorgehalt nur auf APP zurückzuführen ist).^{[97][98]} Die UL-94-Ergebnisse sind in den Tabellen 6.3 und 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus PP, 19,6 % verschiedener (un)modifizierter APPs und Triazin mit 72 % Borealis PP.














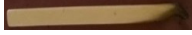










Nr.	APP	% Triazin	Zusatz	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-009	FR CROS 484	8,4	-	3,0 ± 1,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-074	Exolit AP 423	8,4	-	1,4 ± 0,7	0 ± 0	V-0		
KB-PP-015	FR CROS 489	8,4	-	1,8 ± 0,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-020	FR CROS C40K	8,4	-	2,2 ± 0,3	0 ± 0	V-0		
KB-PP-075	Phos-Chek P42-C	8,4	-	2,1 ± 0,5	0 ± 0	V-0		
KB-PP-040	FR CROS 484	6,4	2,0 % Melaminharzkapseln	0,8 ± 0,8	0 ± 0	V-0		

Tabelle 6.4: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus PP, verschiedenen verkapselten APPs und Triazin mit 72 % Borealis PP.

Nr.	APP	% APP	% Triazin	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-039	Exolit AP 462	19,6	8,4	$0,5 \pm 0,4$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-114	Exolit AP 462	20,6	7,4	$1,5 \pm 0,6$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-117	APP H48E	19,6	8,4	$0,4 \pm 0,1$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-115	APP H48E	21,2	6,8	$0,5 \pm 0,2$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-118	APP H48D	19,6	8,4	$1,2 \pm 0,7$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-116	APP H48D	23,1	4,9	$0,7 \pm 0,4$	0 ± 0	V-0		

Aus den UL 94-Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Verwendung modifizierter APPs gegenüber dem unmodifizierten APP FR CROS 484 eine geringere Brennzeit aufweist. Dies ist auf zwei verschiedene Effekte zurückzuführen. Einerseits wird eine bessere Verteilung in der Polymermatrix erreicht. Ihr positiver Effekt wird dadurch gezeigt, dass das feinere Exolit AP 423 ($d_{50} \approx 8 \mu\text{m}$)^[97] im Vergleich zum gröberen FR CROS 484 ($d_{50} \approx 18 \mu\text{m}$)^[99] zu besseren Brandeigenschaften wirkt. Andererseits kann das Kapselmaterial nicht nur Triazin ersetzen, sondern wirkt beim Versuch mit ungefüllten Melaminharzkapseln sogar synergistisch. Wird bei den verkapselten APPs das Kapselmaterial als Triazin-Ersatz verwendet, so ist kein deutlicher Unterschied der Brandzeit im Vergleich zum Verhältnis APP:Triazin 7:3 festzustellen. Bei den mit MF-Harz verkapselten Exolit AP 462, APP H48E und APP H48D sind beide Effekte zu erwarten, sodass eine besonders niedrige Brennzeit erreicht wird. Bei den anderen, modifizierten APPs ist die höhere Flammwidrigkeit vor allem auf die bessere Verteilung durch die erhöhte Kompatibilität mit der Polymermatrix zurückzuführen.^[73] Weitere in der Literatur beschriebene Vorteile sind die durch die Verkapselung erhöhte Thermostabilität und die Ausbildung kompakterer Kohleschichten.^[70] Diese Eigenschaften wurden allerdings in dieser Arbeit nicht untersucht.

Die gemessenen E-Moduln, Streckspannungen σ_V und Streckdehnungen ϵ_V sind in den Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 graphisch dargestellt.

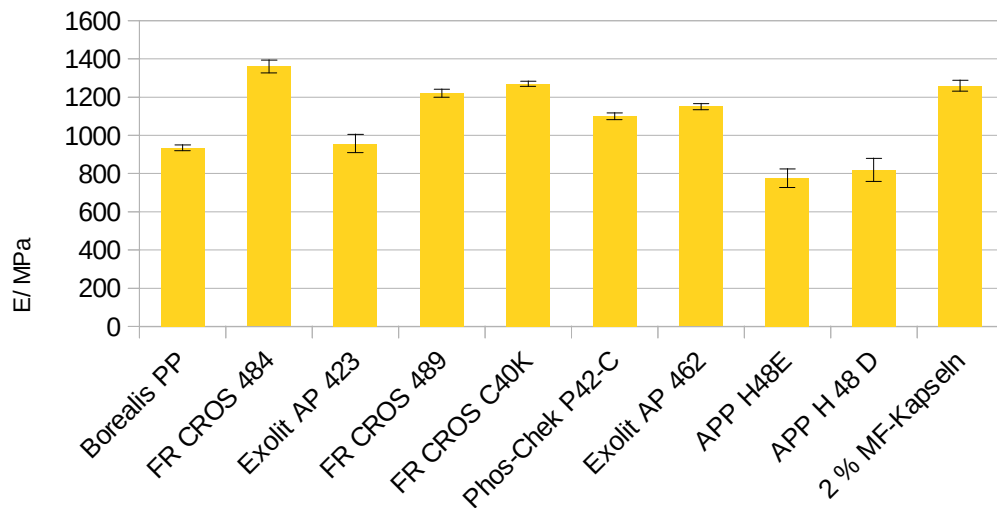


Abbildung 6.1: E-Modul für Polypropylen und Systeme mit 8,4 % APP und 19,6 % Triazin.

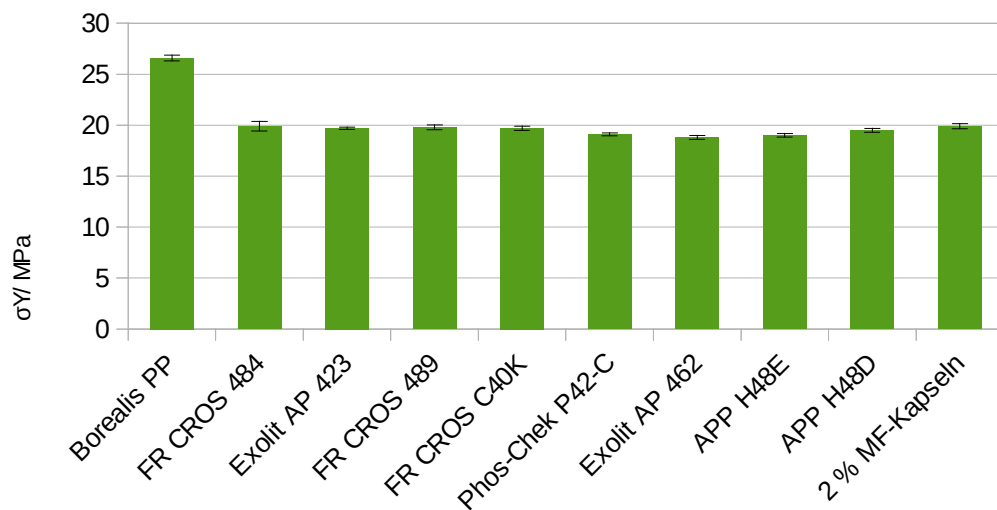


Abbildung 6.2: Streckspannung für Polypropylen und Systeme mit 8,4 % APP und 19,6 % Triazin.

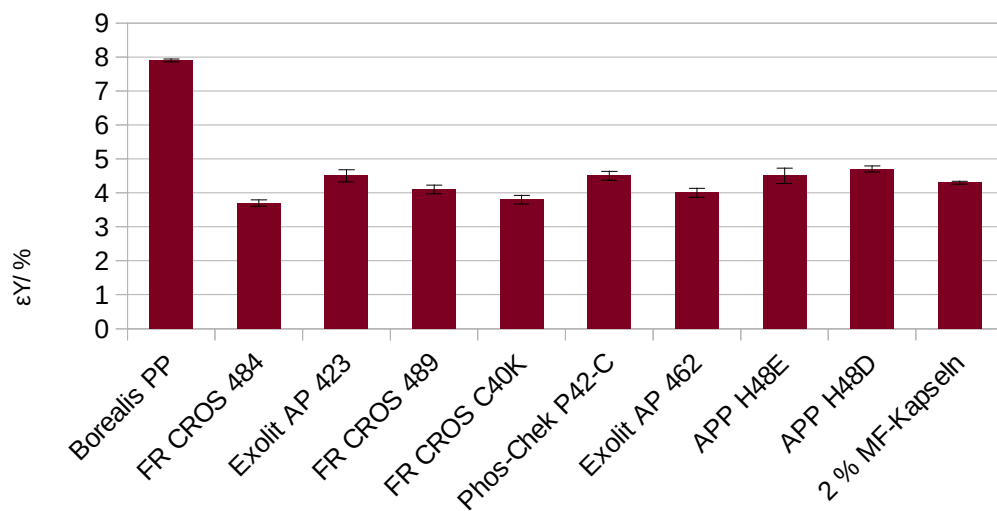


Abbildung 6.3: Streckdehnung für Polypropylen und Systeme mit 8,4 % APP und 19,6 % Triazin.

Alle flammgeschützten Compounds weisen erwartungsgemäß eine höhere Steifigkeit und geringere Zugfestigkeit als reines PP auf. Es wird kein signifikanter Einfluss der Modifizierung des APPs auf die Streckspannung und Streckdehnung der gefüllten Materialien beobachtet. Allerdings sind bei den E-Moduln Unterschiede erkennbar. So führt das feinere, unmodifizierte Exolit AP 423, sowie die modifizierten APPs, zu einem geringeren Modul als das gröbere, unmodifizierte FR CROS 484. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Effekt bei den beim Fraunhofer IAP verkapselten APPs, die einen vergleichsweise hohen Anteil an Kapselmaterial haben (5-10 % bzw. 15 %). Dies ist auf die bessere Integration in die Polymermatrix zurückzuführen, die zu einem elastischeren Material führt.

Es lässt sich abschließend sagen, dass modifiziertes APP die mechanischen und Flammenschutz-Eigenschaften von Materialien mit APP-basierten Flammenschutzmitteln verbessern. Dies ist vor allem auf die bessere Integration in die Polymermatrix zu erklären. Hierdurch wird das APP gleichmäßiger verteilt, sodass die mechanischen Eigenschaften weniger beeinträchtigt werden und die FlammSchutzwirkung erhöht wird. Zudem wirkt verkapselndes Melamin-Formaldehyd-Harz (MF-Harz) synergistisch mit dem APP/Triazin-System.

6.3. Konzept 1: APP + PER

Die Messergebnisse der UL 94-Tests für die Untersuchung des FlammSchutzsystems APP/PER in Borealis PP ohne Synergisten sind in Tabelle 6.5 unter Verwendung von Pentaerythrit und in unter Verwendung des Pentaerythrit-Polymers Charmor PP 100 (Perstorp) dargestellt.

Tabelle 6.5: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, APP und Pentaerythrit (PER).



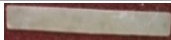





Nr.	% PP	APP	% APP	% PER	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-032	80,0	FR CROS 484	15,0	5,0	78,2 ± 9,2	80 ± 9	n.b.		
KB-PP-100	72,0	FR CROS 484	21,0	7,0	32,0 ± 9,2	31 ± 11	n.b.		
KB-PP-033	80,0	FR CROS 489	15,0	5,0	73,1 ± 9,4	24 ± 3	n.b.		







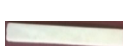

Tabelle 6.6: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP) und Charmor P 100.

Nr.	% PP	% APP	% Charmor	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-140	72,0	21,0	7,0	52,6 ± 13,0	41 ± 12	n.b.		

Es wird ersichtlich, dass auch 28 % des APP/PER-Systems im optimalen Verhältnis 3:1^[47] nicht ausreichend sind, um einem Abtropfen entgegenzuwirken. Weder Pentaerythrit noch Charmor PP 100 führen zu einer Klassifikation nach UL 94. Wie zuvor wird auch hier sichtbar, dass das Abtropfen durch Verwendung des modifizierten APPs FR CROS 489 deutlich verringert werden kann.



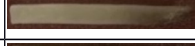

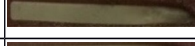
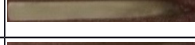
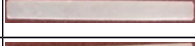
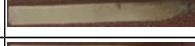
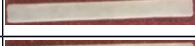
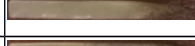

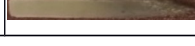
Um eine V-0-Klassifikation nach UL 94 zu erreichen, wurden die Radikalbildner NOR 116 (BASF), Hostavin NOW (Clariant) und 2,2'-Dithiobis(benzothiazol), sowie der Promotor Firebrake ZB in Compounds eingesetzt, deren UL 94-Ergebnisse in Tabelle 6.7 dargestellt sind.

Tabelle 6.7: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Pentaerythrit und Synergisten.

Nr.	% PP	% APP	% PER	Zusatz	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-034	80,0	14,25	4,75	1,0 % Firebrake ZB	81,2 ± 5,1	57 ± 1	n.b.		
KB-PP-035	80,0	13,5	4,75	2,0 % NOR 116	0,7 ± 0,5	8 ± 1	V-2		
KB-PP-036	80,0	13,5	4,5	3 % DOPAc-Duromer	48,5 ± 15,3	54 ± 17	n.b.		
KB-PP-037	80,0	13,5	4,5	2,0 % 2,2'-Dithiobis(benzothiazol)	2,8 ± 1,7	5 ± 2	V-2		

Die Flammschutzwirkung des APP/PER-Systems wird besonders durch Radikalgeneratoren verstärkt. Die Systeme mit 2,2'-Dithiobis(benzothiazol) und NOR 116 erreichen V-2-Klassifizierung und weisen deutlich geringere Nachbrennzeiten und Tropfenzahlen auf. Das System APP/PER/NOR 116 wird deshalb näher untersucht. In Tabelle 6.8 sind die UL 94-Ergebnisse für dieses System mit verschiedenen Anteilen an Radikalgenerator und verschiedenen Flammschutzmittelmengen aufgeführt.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Pentaerythrit (PER) und NOR 116.

Nr.	% PP	% APP	% PER	% NOR 116	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-109	78,0	14,85	5,0	2,25	1,4 ± 0,4	14 ± 4	V-2		
KB-PP-108	76,0	16,2	5,4	2,4	0,7 ± 0,2	13 ± 1	V-2		
KB-PP-107	74,0	17,55	5,85	2,6	1,1 ± 0,4	7 ± 2	V-2		
KB-PP-106	72,0	18,9	6,3	2,8	0,4 ± 0,1	13 ± 2	V-2		
KB-PP-103	76,0	17,1	5,7	1,2	0,6 ± 0,5	8 ± 1	V-2		
KB-PP-104	76,0	15,3	5,1	3,6	0,4 ± 0,3	18 ± 2	V-2		
KB-PP-105	76,0	14,4	4,8	4,8	2,1 ± 1,2	23 ± 5	V-2		

Der Einfluss der Flammschutzmenge auf Brennzeit (Abbildung 6.4) und Tropfenzahl (Abbildung 6.5) ist im Folgenden graphisch dargestellt. Das Verhältnis APP:PER:NOR 116 beträgt hierbei immer 27:9:4.

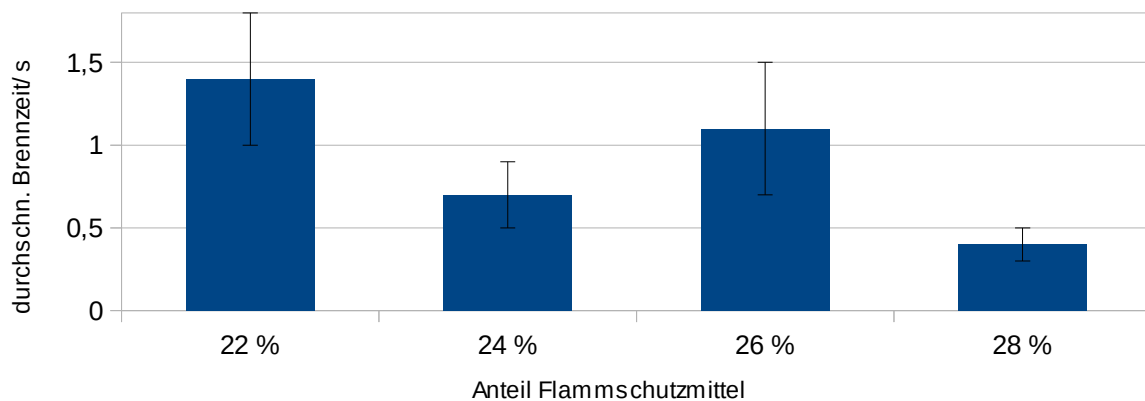


Abbildung 6.4: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Brennzeit von der Flammschutzmittelmenge APP:PER:NOR 116 27:9:4.

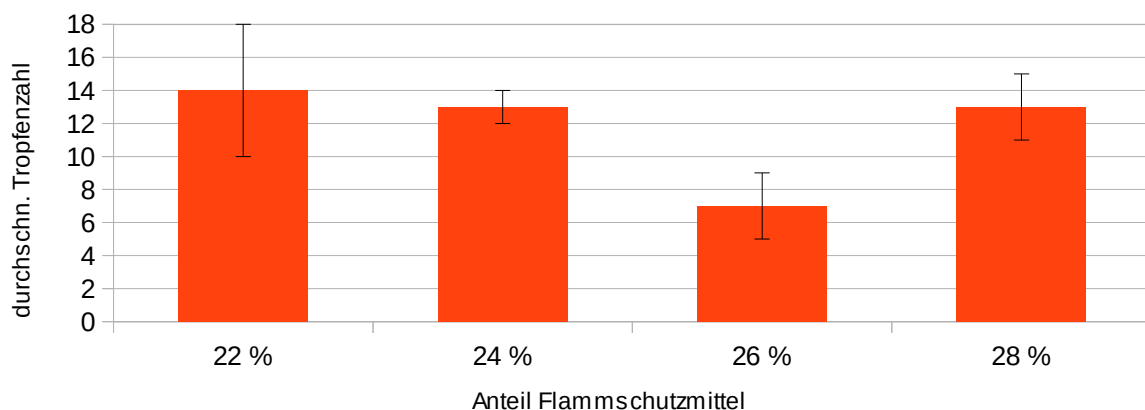


Abbildung 6.5: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Tropfenzahl von der Flammschutzmittelmenge APP:PER:NOR 116 27:9:4.

Die Menge an Flammschutzmittel hat keinen eindeutigen Einfluss auf die gezählte Tropfenzahl. Auch die Brennzeit wird zwischen 22 % und 26 % nicht signifikant beeinflusst. Bei 28 % Füllung ist eine Reduktion, wie sie mit Erhöhung der Flammschutzmittelmenge zu erwarten ist, erkennbar. Der große relative Fehler ist darauf zurückzuführen, dass insgesamt sehr geringe Nachbrennzeiten erhalten werden. Da die Zeiten mittels Stoppuhr gemessen werden und die menschliche Reaktionszeit auf optische Eindrücke bei 0,2-0,3 s liegt,^[100] sind die hohen relativen Fehler erwartbar. Die Ergebnisse sind somit nur bedingt für einen Vergleich verwendbar.

Zusätzlich wurden, wie in Tabelle 6.8 zu sehen, verschiedene Konzentrationen an Radikalgenerator in einem System mit 24 % Gesamtflammschutzmittelmenge eingesetzt. Diese Menge wurde gewählt, da sie dem Mittelwert der untersuchten Konzentrationsspanne entspricht und in der Literatur entsprechende Füllgrade für APP/PER-Systeme mit Synergisten beschrieben werden.^[55]

Die durchschnittliche Brennzeit (Abbildung 6.6), sowie die durchschnittliche Tropfenzahl (Abbildung 6.6) in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge NOR 116 sind im Folgenden graphisch dargestellt.

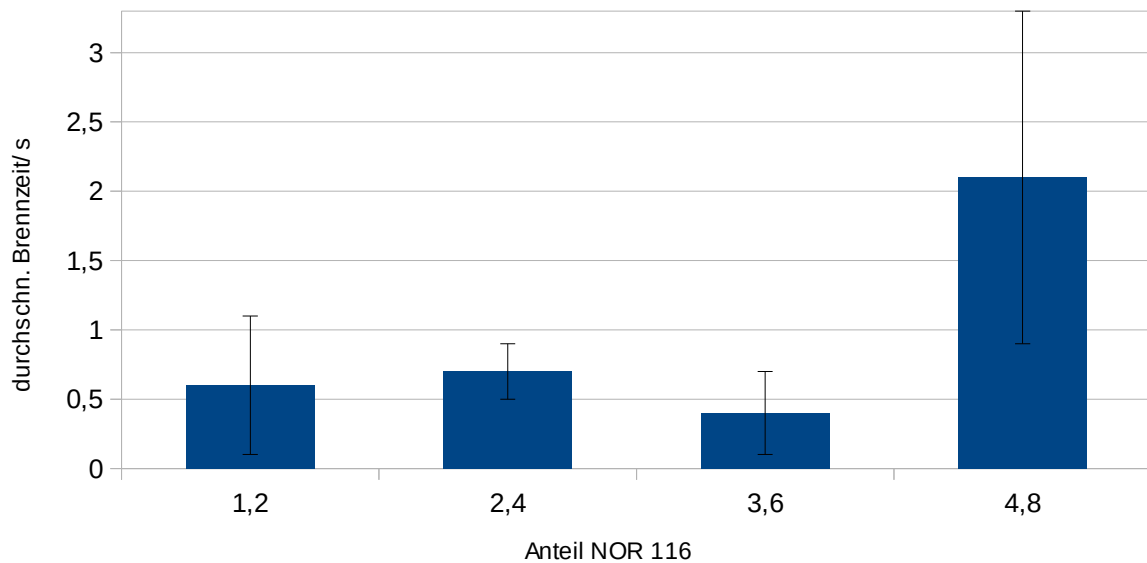


Abbildung 6.6: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Brennzeit vom Anteil an NOR 116.

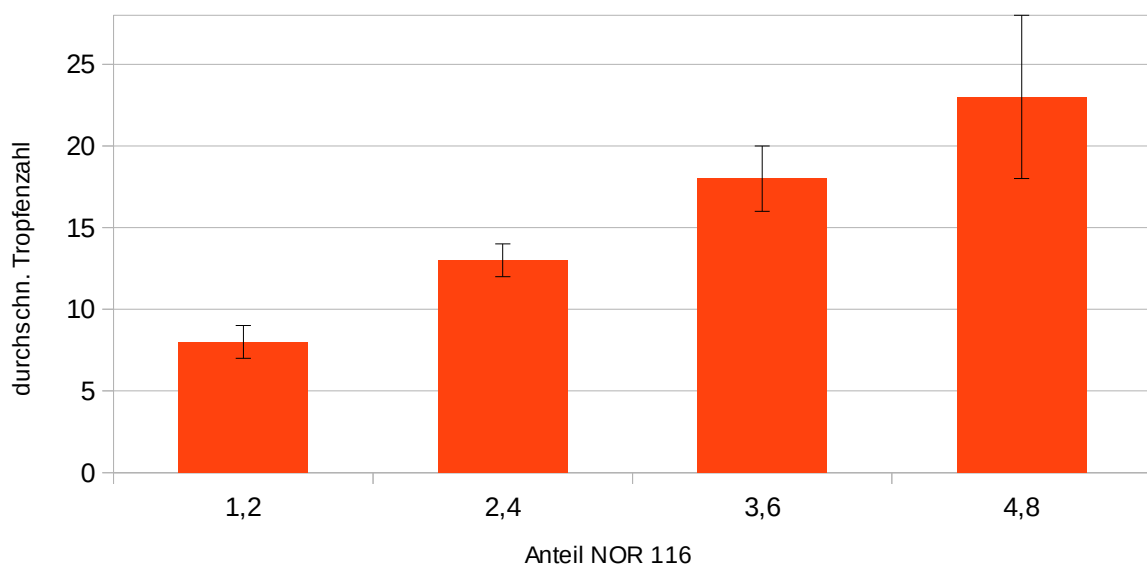


Abbildung 6.7: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Tropfenzahl vom Anteil an NOR 116.

Es wird ersichtlich, dass wie auch bei der Variierung der Gesamtflammschutzmittelmenge keine signifikante Veränderung in der Brennzeit durch Erhöhung der Menge an Radikalgenerator erreicht wird. Die Abweichungen sind vor allem aufgrund der geringen Brennzeit auf Messfehler zurückzuführen. Durch die Erhöhung der Radikalbildnermenge wird allerdings offensichtlich die Anzahl der abfallenden Tropfen erhöht. Hierfür gibt es vor allem zwei Gründe. Erstens wird bei Erhöhung der Menge NOR 116 gleichzeitig die Menge der APP-PER-Mischung reduziert, um auf denselben Füllgrad zu kommen. Daher enthält das Compound weniger APP, die das Abtropfen reduzieren und die Intumeszenzwirkung nimmt ab, sodass eine schwächere Schutzschicht entsteht.











Zweitens werden die Polymerketten durch die erzeugten Radikale geschädigt was zu einem Abbau des Materials führt.^[76] Es bilden sich somit mehr flüssige Zersetzungsprodukte, die abtropfen.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass das APP/PER-System bei den untersuchten Füllgraden nicht dafür geeignet ist, nicht abtropfende, flammwidrige PP-Compounds herzustellen. Eine V-0-Klassifikation konnte nicht erreicht werden. Radikalgeneratoren können die Brennzeit deutlich reduzieren. Allerdings führen sie zu stärkerem Abtropfen, was ihren Einsatz nicht empfehlenswert macht.

6.4. Konzept 2: APP + Stickstoff-Synergisten

Ein System mit 28 % Intumeszenzsystem (APP:PPM Triazin HF 7:3), wie es zuvor beim Vergleich modifizierter APPs verwendet wurde, wurde als Benchmark für weitere Entwicklungen festgelegt. Zudem wurde versucht, das Triazin durch ungefüllte Melaminharzkapseln zu ersetzen. Als Vergleich wird auch das kommerzielle Flammschutzmittel Exolit AP 765 (Clariant) auf Basis von APP überprüft. Die Ergebnisse sind Tabelle 6.9 zu entnehmen.

Tabelle 6.9: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus PP, APP und N-Synergisten bei 28 % Füllung.


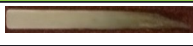


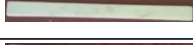
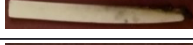

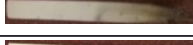

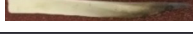
Nr.	Zusammensetzung	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-029	72 % Ineos PP 19,6 % FR CROS 484 8,4 % Triazin	0,6 ± 0,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-009	72 % Borealis PP 19,6 % FR CROS 484 8,4 % Triazin	3,0 ± 1,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-012	72 % Borealis PP 19,6 % FR CROS 484 8,4 % Melaminharzkapseln	91,0 ± 13,0	33 ± 3	n.b.		
KB-PP-053	72 % Borealis PP 28 % Exolit AP 765	1,3 ± 0,5	0 ± 0	V-0		
KB-PP-052	72 % Borealis PP 26,6 % Exolit AP 765 1,4 % Triazin	1,7 ± 0,5	0 ± 0	V-0		

Ein vollständiges Ersetzen des Triazins durch Melaminharz ist offensichtlich nicht möglich.

Das Flammschutzmittel Exolit AP 765 zeigt, ähnlich der Kombination aus FR CROS 484 und Triazin, eine gute Flammschutzwirkung mit Brennzeiten im Bereich von 1 s ohne Abtropfen. Eine Verbesserung durch die Kombination mit Triazin ist nicht beobachtbar.

Um die Zusammensetzung des Intumeszenzsystems zu optimieren wurden für das System mit FR CROS 484 verschiedene Verhältnisse mit Triazin überprüft. Die Ergebnisse der Flammschutztests sind Tabelle 6.10 zu entnehmen.

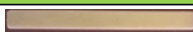
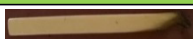





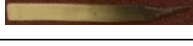
Tabelle 6.10: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP) und Triazin bei verschiedenen Anteilen.

Nr.	% PP	% APP	% Triazin	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-076	72,0	25,2	2,8	3,1 ± 0,6	6 ± 1	V-2		
KB-PP-077	72,0	22,4	5,6	2,5 ± 0,8	1 ± 1	V-0		
KB-PP-009	72,0	19,6	8,4	3,0 ± 1,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-078	72,0	16,8	11,2	3,0 ± 1,1	1 ± 1	V-0		
KB-PP-079	72,0	14,0	14,0	12,9 ± 2,8	5 ± 2	V-2		

Die UL 94-Ergebnisse zeigen, dass das optimale Verhältnis aus APP und Triazin bei 7:3 liegt. Bei anderen Verhältnissen tritt teilweise brennendes Abtropfen der Proben auf. Die geringste Brennzeit von 2,5 s wird beim Verhältnis 8:2, allerdings mit Abtropfen, gemessen. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Enescu *et al.*, bei denen eine gute Flammschutzwirkung des APP/Triazin-Systems beim Verhältnis 3:1 (= 7,5:2,5) beschrieben wird.^[12] Allerdings wird in dieser Quelle kein Screening verschiedener Verhältnisse durchgeführt.

Für das verkapselte APP Exolit AP 462, welches in Kapitel 6.2 die besten Brandeigenschaften aufweist, wird die notwendige Flammschutzmittelmenge ermittelt, wie in Tabelle 6.11 einzusehen ist. Hierbei werden Gesamtflammschutzmittelmengen von 22-28 % beim Verhältnis APP:Triazin 3:7 verwendet.
















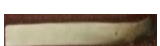








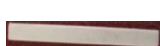

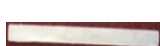


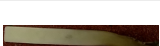


Tabelle 6.11: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, Exolit AP 462 (APP) und Triazin bei verschiedenen Anteilen.

Nr.	% PP	% APP	% Triazin	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-039	72,0	19,6	8,4	0,5 ± 0,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-080	74,0	18,2	7,8	4,9 ± 1,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-081	76,0	16,8	7,2	2,9 ± 0,8	1 ± 1	V-0		
KB-PP-082	78,0	15,4	6,6	10,4 ± 0,7	5 ± 1	V-2		

Auch bei 24 % Flammschutz wird, wenn auch mit längerer Brenndauer, V-0 erreicht. Bei 22 % wird aufgrund brennenden Abtropfens nur V-2 erreicht. In der Literatur werden keine vergleichbaren Messungen bezüglich der notwendigen Flammschutzmenge beschrieben.











Die FlammSchutzwirkung des APP/Triazin-Systems kann durch Verwendung von Synergisten weiter verbessert werden. Hierfür wurden organische Radikalgeneratoren und Promotoren verwendet. Die UL 94-Ergebnisse für die Systeme mit organischen Synergisten sind in Tabelle 6.12 aufgeführt.

Tabelle 6.12: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Triazin und organische Synergisten.

Nr.	% APP	% Triazin	Synergist	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-043	18,2	7,8	2,0 % NOR 116	$0,9 \pm 0,5$	5 ± 1	V-2		
KB-PP-046	18,2	7,8	2,0 % Hostavin NOW	$1,6 \pm 0,6$	3 ± 1	V-2		
KB-PP-047	18,2	7,8	2,0 % 2,2'-Dithiobis-(benzothiazol)	$3,9 \pm 1,3$	2 ± 1	V-2		
KB-PP-048	18,2	7,8	2,0 % DOPAc-Duromer	$4,1 \pm 1,1$	1 ± 0	V-2		
KB-PP-139	18,2	7,8	2,0 % DOPAc-Thermoplast	$2,1 \pm 1,1$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-049	18,2	7,8	2,0 % DOPO-Novolak	$17,7 \pm 0,8$	15 ± 2	V-2		
KB-PP-099	19,6	6,7	2,7 % Mel-DOPOOX	$2,3 \pm 0,6$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-091	18,2	7,8	2,0 % DOPO-O-PEPA	$2,4 \pm 0,5$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-150	18,2	7,8	2,0 % PEPA	$2,6 \pm 0,9$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-096	19,6	4,2	4,2 % PER	$30,5 \pm 10,9$	16 ± 6	n.b.		
KB-PP-142	19,6	4,2	4,2 % DPER	$9,6 \pm 2,2$	5 ± 1	V-2		
KB-PP-141	19,6	4,2	4,2 % Charmor PP 100	$20,3 \pm 7,7$	9 ± 3	V-2		
KB-PP-097	19,6	6,3	2,1 % PCO-900	$1,9 \pm 0,5$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-098	19,6	6,3	2,1 % SPB-100	$2,2 \pm 1,4$	1 ± 1	V-0		
KB-PP-145	19,6	6,3	2,1 % Nofia HM1100	$15,0 \pm 3,6$	5 ± 2	V-2		
KB-PP-146	19,6	6,3	2,1 % Nofia OL9000	$6,8 \pm 1,5$	1 ± 1	V-2		

Um den Effekt verschiedener Anteile an Radikalgenerator zu bestimmen, wurde zudem die zugegebene Menge NOR 116 variiert. Die UL 94-Ergebnisse dieser Compounds ist, im Vergleich zu KB-043, in Tabelle 6.13 einzusehen.





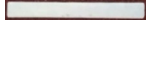

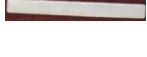

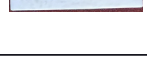
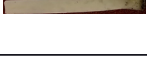
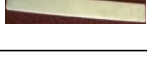


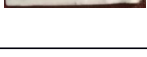

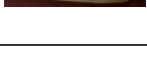
Tabelle 6.13: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Triazin und NOR 116.

Nr.	% PP	% APP	% Triazin	% NOR 116	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-042	72,0	18,9	8,1	1,0	$1,7 \pm 1,0$	3 ± 1	V-2		
KB-PP-043	72,0	18,2	7,8	2,0	$0,9 \pm 0,5$	5 ± 1	V-2		
KB-PP-044	72,0	17,5	7,5	3,0	$3,3 \pm 0,8$	9 ± 0	V-2		
KB-PP-045	72,0	16,8	7,2	4,0	$3,3 \pm 0,4$	11 ± 1	V-2		
KB-PP-041	70,0	19,6	8,4	2,0	$1,6 \pm 1,2$	4 ± 1	V-2		

Die Verwendung von Radikalgeneratoren beeinträchtigt die Brenneigenschaften der Compounds. Der Zusatz der kommerziellen Radikalgeneratoren NOR 116 und Hostavin NOW, sowie des Disulfids 2,2'-Dithiobis(benzothiazol) führt zwar zu sehr kurzen Brandzeiten, ruft aber auch stärkeres brennendes Abtropfen hervor, welches wie oben beschrieben auf ihren Wirkmechanismus zurückzuführen ist.^[76] Auch die Verwendung von DOPO-Derivaten führt häufig zu stärkerem Abtropfen. Grund hierfür ist, dass DOPO gasphasenaktiv ist. Diese Gasphasenaktivität wirkt sich negativ auf das Intumeszenzsystem aus. PEPA ist festphasenaktiv. Somit kann es in DOPO-O-PEPA den Antisynergismus mit DOPO kompensieren. Entsprechend führt auch PEPA zu leicht verbesserten Brandeigenschaften. Auch Melamin-DOPOOX führt zu keiner merklichen Verschlechterung, da das enthaltene Melamin mit dem APP ähnlich Triazin wirkt. Zusätzlich zu den Radikalgeneratoren wurde auch versucht, Teile des Triazins durch andere Flammenschutzmittel oder PER zu ersetzen. Hierbei führt eine 1:1-Mischung aus Triazin und Pentaerythrit(derivaten) zu längeren Brandzeiten. Nur die Kombination mit Dipentaerythrit (DPER) führt nicht zu vollständigem Abbrennen der Proben. Es wird keinem synergistischen Verhalten festgestellt. Zudem ist Triazin ein effektiverer Char-Bildner als PER. Die anteilig eingesetzten kommerziellen Flammenschutzmittel PCO-900 und SPB-100 können die Brennzeit nur leicht verringern. Bei SPB-100 beginnt die Probe leicht zu tropfen. Die für Polycarbonate entwickelten Flammenschutzmittel Nofia HM1100 und Nofia OL9000 weisen einen deutlichen antagonistischen Effekt auf, sodass die Proben deutlich verlängerte Brandzeiten und brennendes Abtropfen zeigen.

Als weitere Synergisten wurden auch diverse Metallsalze erprobt. Ihr Einfluss auf das Brandverhalten zeigt Tabelle 6.14.

Tabelle 6.14: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Triazin und Metallsalzen.

Nr.	% APP	% Triazin	Zusatz	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-148	15,7	8,4	3,9 % MDH	90,9 ± 7,0	21 ± 1	n.b.		
KB-PP-051	18,9	8,1	1,0 % Firebrake ZB	0,8 ± 0,5	0 ± 0	V-0		
KB-PP-094	18,9	8,1	1,0 % ZnO	0,1 ± 0,0	0 ± 0	V-0		
KB-PP-095	18,9	8,1	1,0 % Flamtard H	0,4 ± 0,3	0 ± 0	V-0		
KB-PP-123	18,9	8,1	1,0 % Flamtard S	0,2 ± 0,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-092	19,25	8,25	0,5 % La ₂ O ₃	2,8 ± 0,8	1 ± 0	V-0		
KB-PP-093	18,9	8,1	1,0 % La ₂ O ₃	0,2 ± 0,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-050	18,2	7,8	2,0 % Exolit OP 1230	1,2 ± 1,0	0 ± 0	V-0		

Der Füllstoff MDH kann im Triazin-System kein APP ersetzen. Ein synergistischer Effekt, wie ihn Bourbigot *et al.*^[13] für das binäre System APP/MDH beschreiben, tritt nicht auf. Vielmehr ist ein antagonistischer Effekt beobachtbar. Die Proben brennen komplett ab. Die Salze der Schwermetalle Zink und Lanthan, sowie das phosphorhaltige DEPAL, führen alle schon bei Zugabe von 1 % zum System APP:Triazin zu einer weiteren Reduktion der Brandzeit von 3 s ohne Metallsalz bis zu Zeiten gegen 0 s. Zudem tritt hierbei kein Abtropfen auf. Lediglich ein System mit 0,5 % Lanthan(III)-oxid zeigt leichtes Abtropfen. Hier sind also mindestens 1 % La₂O₃ notwendig. Die synergistische Wirkung von Metalloxiden mit Intumeszenzsystemen aus APP und Triazin-Polymeren wurde bisher außer bei Lanthan(III)-oxid (mit CFA)^[54] nur für das APP/PER-System nachgewiesen.^{[58][56]}

Die Elastizitätsmoduln E (Abbildung 6.8), Streckspannungen σ_Y (Abbildung 6.9) und Streckdehnungen ε_Y (Abbildung 6.10) der APP/Triazin-Compounds mit Synergisten und V-0-Klassifizierung sind im Folgenden graphisch dargestellt und den Eigenschaften von reinem PP und dem System ohne weitere Synergisten gegenübergestellt.

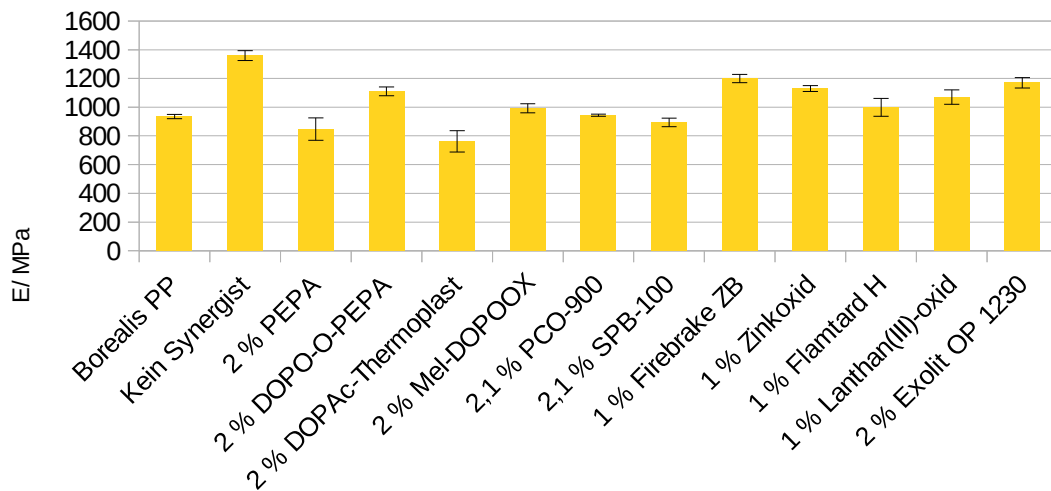


Abbildung 6.8: E-Modul für FR CROS 484/Triazin(7:3)-Systeme mit 28 % Flammenschutz und Synergisten.

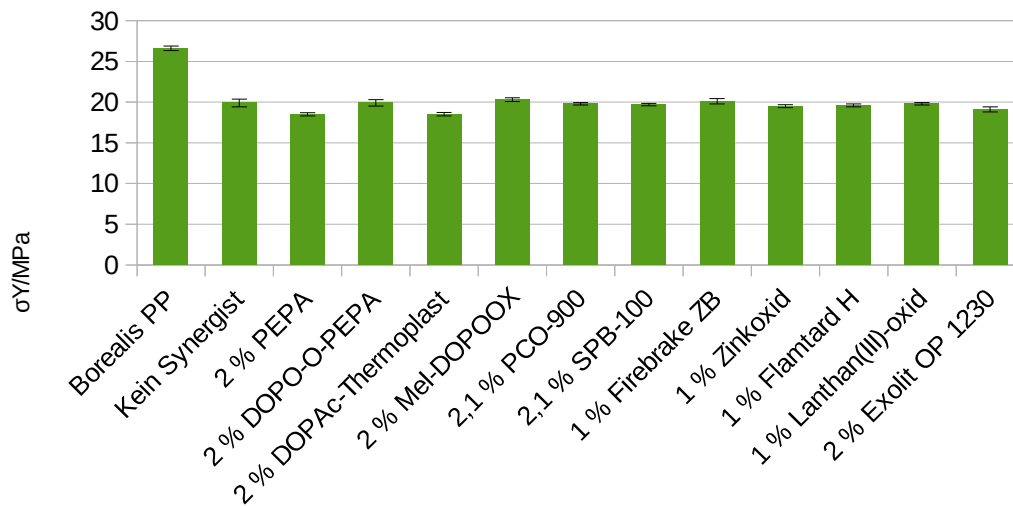


Abbildung 6.9: Streckspannung für FR CROS 484/Triazin(7:3)-Systeme mit 28 % Flammenschutz und Synergisten.

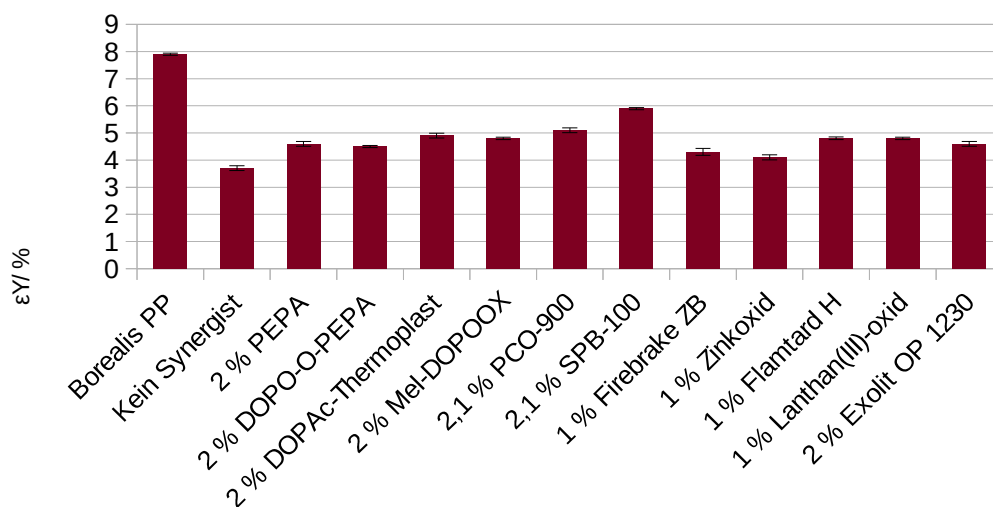













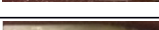
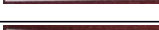
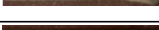


Abbildung 6.10: Streckdehnung für FR CROS 484/Triazin(7:3)-Systeme mit 28 % Flammenschutz und Synergisten.

Die Zugabe der Synergisten hat keinen merklichen Einfluss auf die Streckspannung des Materials. Sie liegt hier ebenso wie bei dem APP/Triazin-System ohne weitere Synergisten bei etwa 20 MPa im Vergleich zu den 27 MPa des reinen PPs. Für E-Modul und Streckdehnung fällt auf, dass die synergistischen Metallsalze im Vergleich zum reinen APP/Triazin-System eine höhere Elastizität aufweisen. Die Materialien mit PCO-900 oder Zinkhydroxystannat zeigen hierbei die geringsten Moduln und höchsten Dehnungen, während die Compounds mit Zinkborat oder Zinkoxid weniger elastisch sind.

Das effektive System FR CROS 484/Triazin/Exolit OP 1230 wurde in Hinblick auf die Anteile der einzelnen Komponenten weiter untersucht. Die resultierenden UL 94-Ergebnisse sind in Tabelle 6.15 aufgeführt und mit KB-PP-050 verglichen.

Tabelle 6.15: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Triazin und Exolit OP 1230 (DEPAL).

Nr.	% PP	% APP	% Triazin	% DEPAL	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-084	72,0	18,9	8,1	1,0	$1,2 \pm 0,5$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-050	72,0	18,2	7,8	2,0	$1,0 \pm 0,5$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-085	72,0	17,5	7,5	3,0	$0,7 \pm 0,4$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-086	72,0	16,8	7,2	4,0	$0,7 \pm 0,4$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-087	74,0	16,9	7,2	1,9	$2,0 \pm 0,7$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-088	76,0	15,6	6,7	1,7	$2,6 \pm 0,4$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-089	78,0	14,3	6,1	1,6	$4,1 \pm 0,8$	1 ± 1	V-0		
KB-PP-090	80,0	13,0	5,6	1,4	$5,2 \pm 1,4$	2 ± 1	V-0		

Mit zunehmender DEPAL-Menge nimmt erwartungsgemäß die Brennzeit ab. Ab 3 % ist keine Verbesserung mehr zu erkennen. Dies ist allerdings auch dadurch zu erklären, dass die gemessenen Brennzeiten in diesem Fall unter 1 s liegen und die relativen Fehler daher und aufgrund der Messmethode mit einer Stoppuhr hoch sind. Die Reaktionszeit des Messenden stellt in diesem Fall einen großen Fehler dar. Es ist auch festzustellen, dass 20 % Flammenschutzmittel, bestehend aus APP, Triazin und DEPAL, reichen, um UL 94 V-0 zu erreichen. Hierbei kommt es allerdings schon zu geringem, nichtbrennenden Abtropfen. Die mechanischen Eigenschaften der Compounds mit 28-22 % Flammenschutz sind in den folgenden Grafiken (Abbildung 6.11, Abbildung 6.12, Abbildung 6.13) dargestellt.

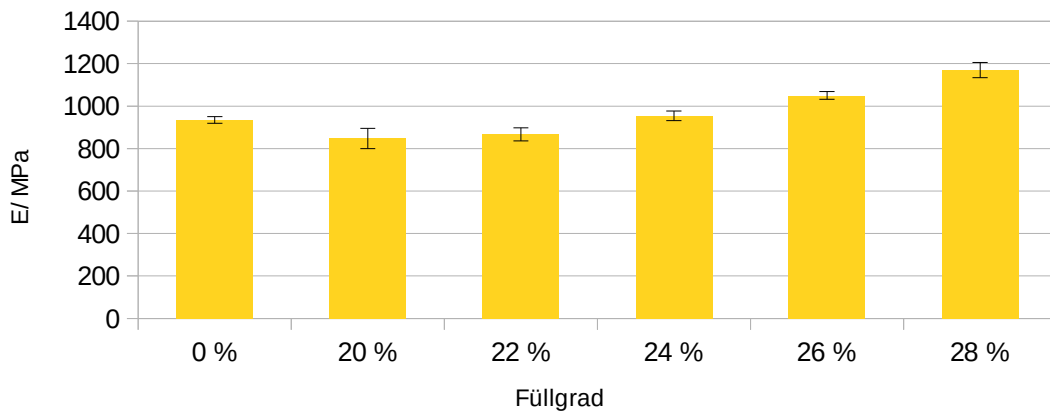


Abbildung 6.11: E-Moduln für Compounds mit FR CROS 484:Triazin:DEPAL 19,6:8,4:2 mit unterschiedlichen Füllgraden.

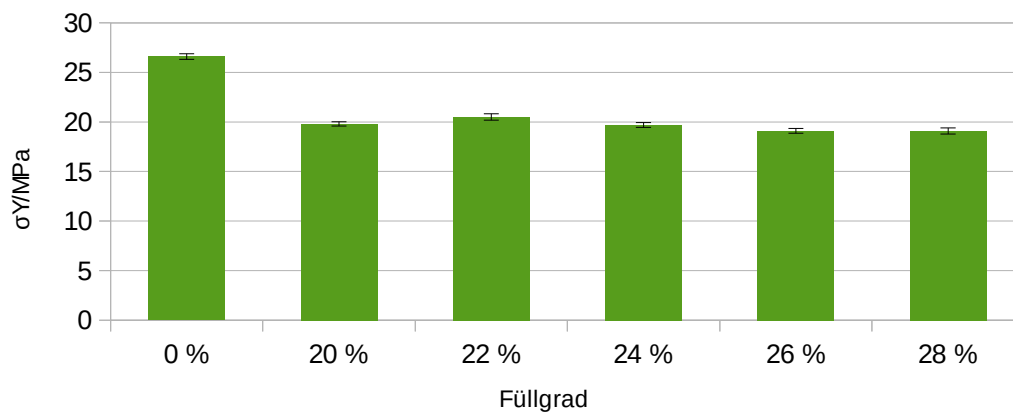


Abbildung 6.12: σ_Y für Compounds mit FR CROS 484:Triazin:DEPAL 19,6:8,4:2 mit unterschiedlichen Füllgraden.

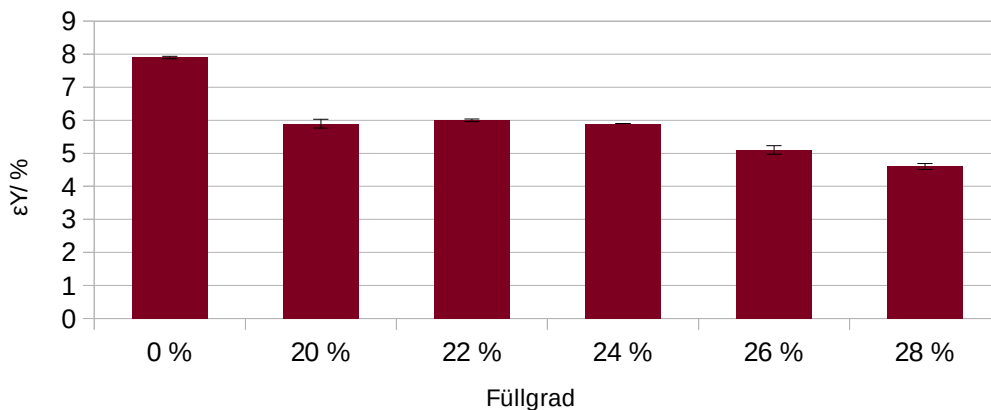


Abbildung 6.13: ϵ_Y für Compounds mit FR CROS 484:Triazin:DEPAL 19,6:8,4:2 mit unterschiedlichen Füllgraden.

Erwartungsgemäß führt ein geringerer Füllgrad zu reinem PP ähnlichen mechanischen Eigenschaften mit höherer Streckspannung und Dehnbarkeit. Auffällig ist, dass die System mit 22 % und weniger Flamschutzmittel einen geringeren Elastizitätsmodul als reines PP erreicht. Das bedeutet, dass eine geringere Kraft für größere Dehnung im Hookeschen Bereich benötigt wird. Es ist somit möglich, dass dieses Flamschutzmittelsystem in geringeren Konzentrationen eine begrenzte weichmachende Eigenschaft besitzt.

Die synergistisch wirkenden Metallsalze werden in Kombination mit dem effektivsten kommerziell erhältlichen modifizierten APP, dem verkapselten Exolit AP 462 (Clariant), eingesetzt. Hierbei werden Füllgrade von 20 %, 24 % und 28 % überprüft. Der Anteil an den Metallsalzen ZnO, La₂O₃, Zinkstannat (ZS) und Exolit OP 1230 (DEPAL) wird konstant gehalten. Die Ergebnisse der UL 94 -Tests sind in Tabelle 6.16 aufgeführt und in Abbildung 6.14 graphisch verglichen.

Tabelle 6.16: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, Exolit AP 462 (APP), Triazin und Metallsalzen.

Nr.	% PP	% APP	% Triazin	Salz	% Salz	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-124	72,0	18,9	8,1	ZnO	1,0	0,0 ± 0,0	0 ± 0	V-0		
KB-PP-125	72,0	19,9	7,1	ZnO	1,0	0,4 ± 0,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-126	76,0	16,9	6,1	ZnO	1,0	0,6 ± 0,5	0 ± 0	V-0		
KB-PP-127	80,0	14,0	5,0	ZnO	1,0	33,3 ± 12,0	14 ± 5	n.b.		
KB-PP-128	72,0	18,9	8,1	La ₂ O ₃	1,0	0,2 ± 0,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-129	72,0	19,9	7,1	La ₂ O ₃	1,0	0,6 ± 0,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-130	76,0	16,9	6,1	La ₂ O ₃	1,0	0,6 ± 0,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-131	80,0	14,0	5,0	La ₂ O ₃	1,0	3,2 ± 0,7	0 ± 0	V-0		
KB-PP-132	72,0	18,9	8,1	ZS	1,0	0,6 ± 0,6	0 ± 0	V-0		
KB-PP-133	72,0	19,9	7,1	ZS	1,0	0,9 ± 0,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-134	76,0	16,9	6,1	ZS	1,0	0,9 ± 0,4	0 ± 0	V-0		
KB-PP-135	80,0	14,0	5,0	ZS	1,0	42,6 ± 12,8	23 ± 8	n.b.		
KB-PP-083	72,0	18,2	7,8	DEPAL	2,0	0,3 ± 0,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-136	72,0	19,1	6,9	DEPAL	2,0	0,2 ± 0,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-137	76,0	16,2	5,8	DEPAL	2,0	0,4 ± 0,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-138	80,0	13,2	4,8	DEPAL	2,0	4,6 ± 1,3	1 ± 1	V-0		

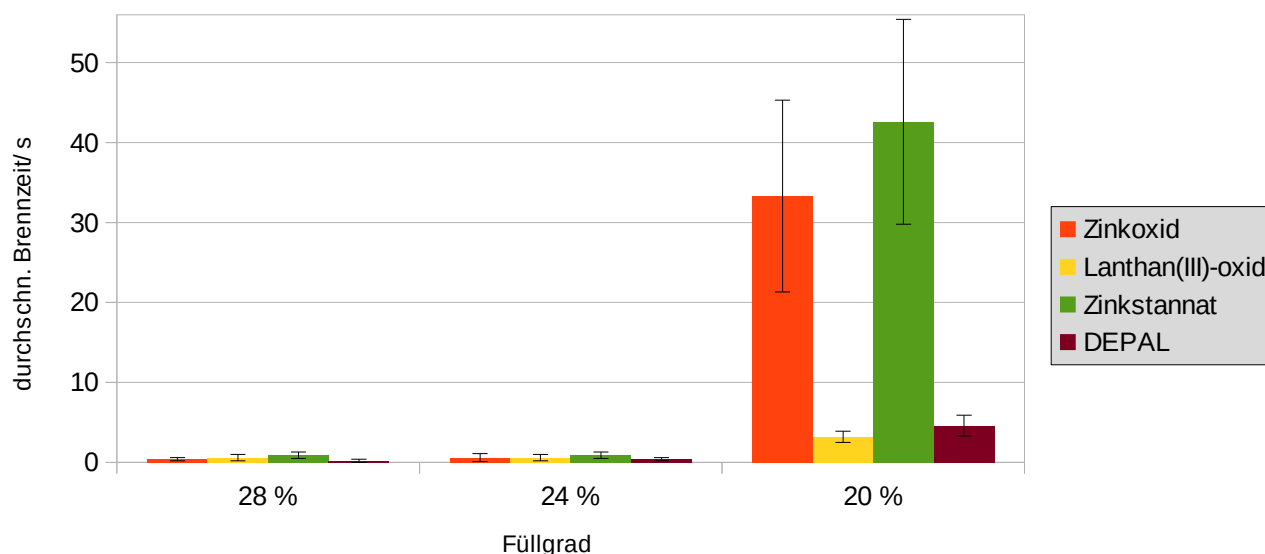



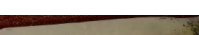
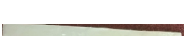




Abbildung 6.14: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Brennzeit von Exolit AP 462:Triazin 3:1 mit Synergisten bei verschiedenen Füllgraden.

Die Nachbrennzeit des APP/Triazin-Systems kann durch Metallsalze verringert werden. Es fällt hierbei auf, dass eine Reduktion des Füllgrads unabhängig vom gewählten Synergisten keinerlei Verschlechterung der Brandeigenschaften hervorruft. Erst bei einer Reduktion auf einen Füllgrad von 20 % wird eine deutliche Verschlechterung sichtbar. Auffällig ist hierbei, dass Lanthan(III)-oxid und DEPAL hier eine deutlich größere Wirkung entfalten als Zinkoxid oder Zinkstannat, welche eine ähnliche Wirkung zeigen. Allerdings sind hier weitere Messungen notwendig, da die Ergebnisse stark schwanken. Ein Vergleich mit der Literatur ist hier nicht möglich. Untersuchungen von Flammenschutzsystemen bestehend aus APP und Triazin-Polymeren mit Zinkoxid, Zinkstannat und DEPAL wurden nicht, mit Lanthanoxid kaum (nicht mit PPM Triazin HF) publiziert.

Als Alternative zu PPM Triazin HF (MCA Technologies) wurde auch CFA (XiJia) untersucht. Hierbei wurden Kombinationen mit FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne Zinkoxid überprüft. Alle Compounds erreichen V-0-Klassifizierung. Ein Abtropfen tritt in keinem Fall auf. Die Ergebnisse der UL 94-Messungen sind in Tabelle 6.17 aufgeführt. In Abbildung 6.15 sind diese Ergebnisse den analogen Compounds mit PPM Triazin HF gegenübergestellt. In den Abbildungen 6.16, 6.17 und 6.18 sind die E-Moduln, Streckspannungen und Streckdehnungen graphisch dargestellt.

Tabelle 6.17: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Borealis PP, APP, CFA und Zinkoxid (ZnO).

Nr.	APP	% APP	% CFA	% ZnO	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-119	FR CROS 484	19,6	8,4	-	0,2 ± 0,2	0 ± 0	V-0		
KB-PP-121	FR CROS 484	18,9	8,1	1,0	1,0 ± 0,9	0 ± 0	V-0		
KB-PP-120	Exolit AP 462	20,6	7,4	-	0,2 ± 0,0	0 ± 0	V-0		
KB-PP-122	Exolit AP 462	19,9	7,1	1,0	0,0 ± 0,0	0 ± 0	V-0		

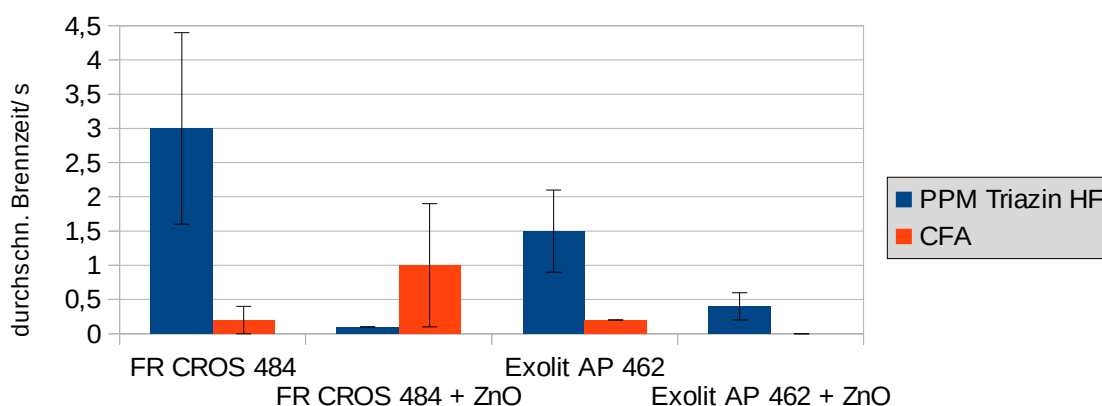


Abbildung 6.15: Graphische Vergleich der Brennzeiten der Triazin-Polymere PPM Triazin HF und CFA mit den APPs FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne 1 % ZnO.

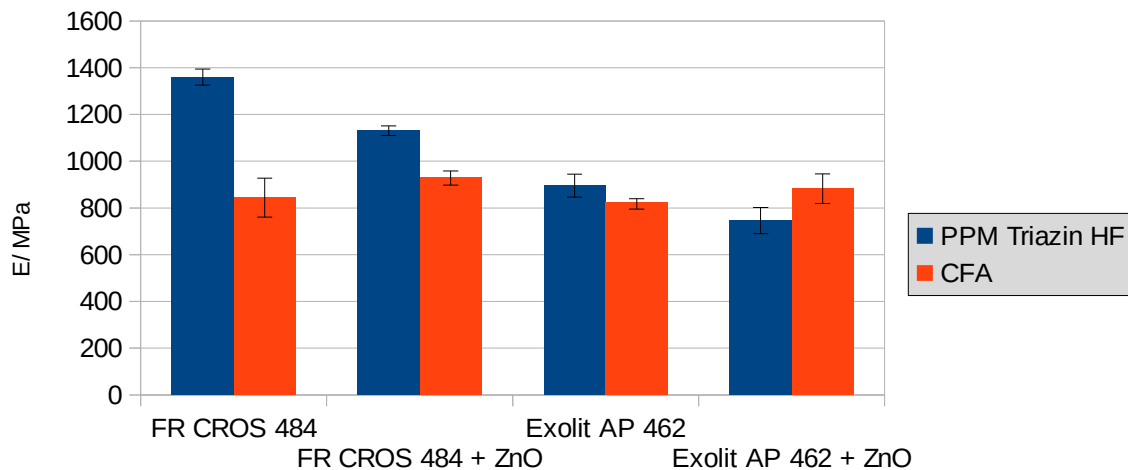


Abbildung 6.16: Graphische Vergleich der E-Moduln der Triazin-Polymere PPM Triazin HF und CFA mit den APPs FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne 1 % ZnO.

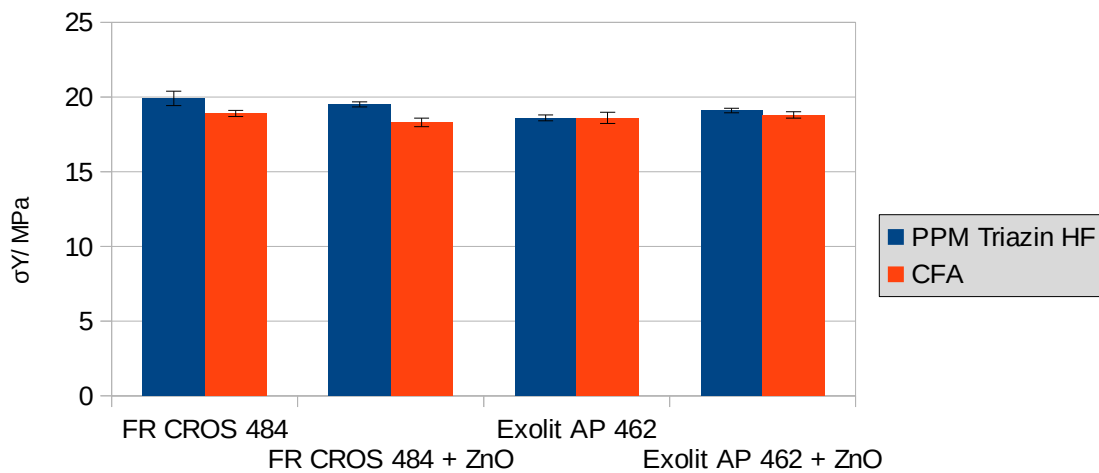


Abbildung 6.17: Graphische Vergleich der Streckspannungen der Triazin-Polymere PPM Triazin HF und CFA mit den APPs FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne 1 % ZnO.

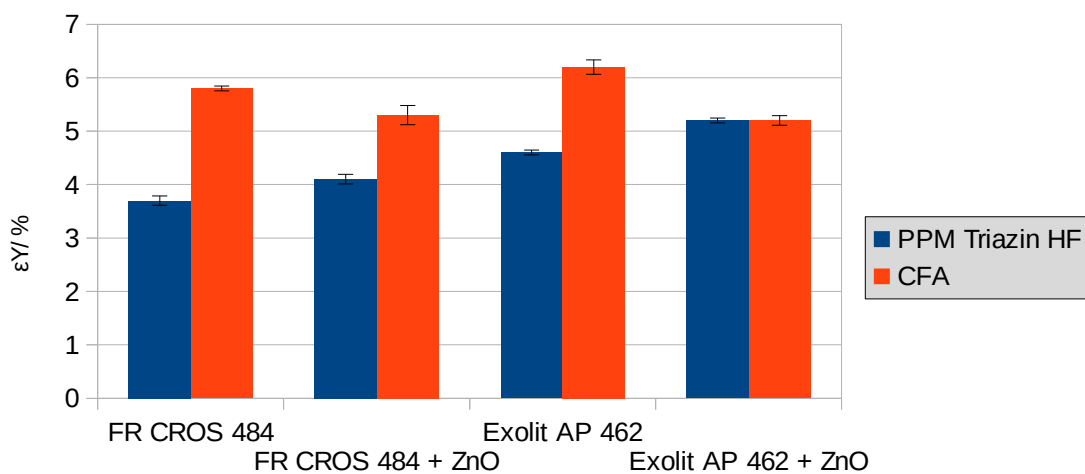









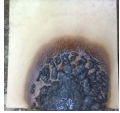


Abbildung 6.18: Graphische Vergleich der Streckdehnungen der Triazin-Polymere PPM Triazin HF und CFA mit den APPs FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne 1 % ZnO.

Der Einsatz von CFA führt in drei von vier Fällen zu einer geringeren Brandzeit als PPM Triazin HF. Der Ausnahme liegt allerdings eine Messserie mit vergleichsweise hohem Messfehler zugrunde. Eine weitere Untersuchung von Systemen mit CFA ist vielversprechend – auch weil es im Vergleich zu PPM Triazin HF zu einer deutlich geringeren Verfärbung des Compounds führt. Die höhere Flammenschutzwirkung kann auf die freien OH-Gruppen in CFA zurückgeführt werden (siehe Abbildung 3.5). Hiermit kann eine zusätzliche Vernetzung erfolgen, wie sie bei Pentaerythrit-basierten Flammenschutzsystemen erfolgt. Bei den mechanischen Eigenschaften weisen die Compounds mit CFA im Vergleich zu den Compounds mit PPM Triazin HF geringere oder ähnliche E-Moduln und höhere oder gleiche Streckspannungen auf. Sie sind elastischer. Die Streckdehnungen sind beim unverkapselten APP etwas geringer, beim verkapselten APP vergleichbar.

Die erfolgsversprechendsten Compounds wurden bis zum Abtropfen mit dem Gasbrenner beflammt.. Während reines PP schon nach 10 s Tropfen bildet, so tropfen die flammgeschützten Compounds erst ab ungefähr einer Minute. Die Zeiten bis zum ersten Abtropfen sind in Tabelle 6.18 dargestellt.

Tabelle 6.18: Dauer bis zum ersten Abtropfen bei Dauerbeflammung. PP = Borealis PP, ZB = Zinkborat.

Nr.	% PP	APP	N-Syn.	Promo- tor	t/ s	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-001	100,0	-	-	-	10		
KB-PP-051	72,0	18,9 % FR CROS 484	8,1 % Triazin	1,0 % ZB	50		
KB-PP-122	72,0	19,9 % Exolit AP 462	7,1 % CFA	1,0 % ZnO	195		
KB-PP-129	72,0	19,9 % Exolit AP 462	7,1 % Triazin	1,0 % La ₂ O ₃	155		
KB-PP-136	72,0	19,1 % Exolit AP 462	6,9 % Triazin	2,0 % DEPAL	60		

Die Zeit bis zur Tropfenbildung kann gerade durch die Kombination aus verkapseltem APP, CFA und Zinkoxid deutlich verringert werden. Bei diesem und dem System mit Lanthan(III)-oxid werden die besten Ergebnisse erzielt. Im Gegensatz zu den Systemen mit DEPAL oder Zinkoxid bilden sich keine

kleineren Tropfen. Allerdings kommt es hier trotzdem schließlich zum Abrutschen der Intumeszenzschicht. Ein Bestehen des SBI-Tests ist daher unwahrscheinlich, da abtropfendes Material den Brenner verstopfen und schließlich zum Abbruch des Tests führen kann.

Das APP/Triazin-System hohe Brandschutzwirkung mit geringem Abtropfen auf. Besonders die Kombination mit Metallsalzen ist vielversprechend, da hierdurch noch geringere Brennzeiten erreicht werden. Radikalgeneratoren führen zu stärkerem Abtropfen. Dieses System, besonders mit CFA, bietet sich folglich hervorragend für weitere Untersuchungen an und erweist sich als sehr vielversprechend. Allerdings ist weitere Entwicklung notwendig, um Materialien zu erhalten, die den SBI-Test bestehen können. Die Compounds dieses Systems sind hierbei auch sehr säurestabil. Nach 18 h in konzentrierter Salzsäure sind Massenänderungen nur im Bereich des Wägefehlers nachzuweisen.

6.5. Konzept 3: APP + Phosphor-Synergisten

Neben stickstoffhaltigen Synergisten für Ammoniumpolyphosphat, wurden auch phosphorhaltige Synergisten eingesetzt. Hierbei handelt es sich um PCO-900 (Thor), SPB-100 (Hebron), PEPA (Carbosynth) und DOPO-Derivate. In Tabelle 6.20 und Tabelle 6.19 sind die Ergebnisse der UL 94-Messungen aufgeführt.

Tabelle 6.19: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Ineos PP, 19,6 % FR CROS 484 (APP) und 8,4 % phosphorhaltigen Synergisten.




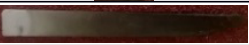


Nr.	P-Syn.	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-028	DOPAc-Duromer	86,5 ± 7,6	57 ± 4	n.b.		
KB-PP-030	SPB-100	26,0 ± 6,4	41 ± 10	V-2		
KB-PP-031	PCO-900	1,0 ± 0,7	0 ± 0	V-0		

Tabelle 6.20: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Borealis PP, APP und phosphorhaltigen Synergisten.

Nr.	APP	% APP	P-Syn.	% P-Syn.	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-008	FR CROS 484	19,6	DOPAc-Duromer	8,4	$50,5 \pm 11,5$	41 ± 12	n.b.		
KB-PP-014	FR CROS 489	19,6	DOPAc-Duromer	8,4	$72,9 \pm 5,5$	52 ± 5	n.b.		
KB-PP-019	FR CROS C40K	19,6	DOPAc-Duromer	8,4	$89,5 \pm 4,8$	64 ± 1	n.b.		
KB-PP-010	FR CROS 484	19,6	SPB-100	8,4	$60,4 \pm 5,1$	96 ± 9	n.b.		
KB-PP-016	FR CROS 489	19,6	SPB-100	8,4	$50,9 \pm 7,3$	38 ± 7	n.b.		
KB-PP-021	FR CROS C40K	19,6	SPB-100	8,4	$14,5 \pm 6,1$	18 ± 6	V-2		
KB-PP-011	FR CROS 484	19,6	PCO-900	8,4	$1,6 \pm 1,0$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-017	FR CROS 489	19,6	PCO-900	8,4	$0,1 \pm 0,1$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-022	FR CROS C40K	19,6	PCO-900	8,4	$0,1 \pm 0,1$	0 ± 0	V-0		
KB-PP-102	FR CROS 484	21,0	PCO-900	7,0	$4,2 \pm 1,1$	4 ± 1	V-2		
KB-PP-101	FR CROS 484	21,0	PEPA	7,0	$77,5 \pm 3,6$	72 ± 3	n.b.		

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, dass kein Synergismus zwischen APP und DOPAc-Duromer oder SPB-100 besteht. Vielversprechender ist hierbei die Kombination aus APP und PCO-900. Es ist festzustellen, dass die Wirkung deutlich von den Verhältnissen von APP und PCO-900 abhängt. Während das System mit 8,4 % PCO-900 V-0 ohne Abtropfen oder signifikante Brenndauer aufweist, sind bei 7 % PCO-900 etwas längere Brenndauern und deutliches brennendes Abtropfen bemerkbar. Effektive APP/PCO-900-Systeme mit höheren Anteilen am phosphorhaltigen Flammenschutzmittel sind in der Literatur bekannt.^[14] Der Wirkungsmechanismus wurde bisher allerdings nicht untersucht. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von PCO-900 und Pentaerythrit (PER) wird die Wirkung als Charbildner überprüft. Deswegen wurde auch das PER-Derivat PEPA anstelle von PCO-900 verwendet. Die Strukturen von PCO-900, PEPA und PER sind in Abbildung 6.19 zu sehen.

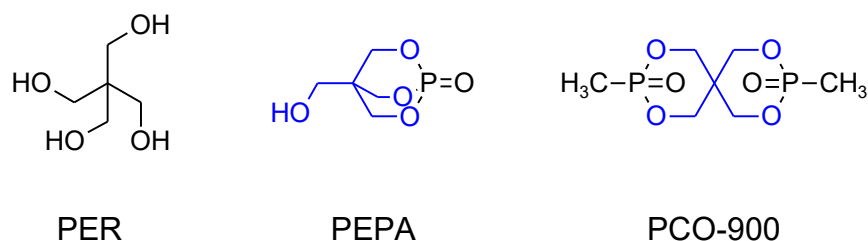








Abbildung 6.19: Strukturformeln von Pentaerythrit (PER), PEPA und PCO-900. Die PER-Einheit ist blau hervorgehoben.

Im Gegensatz zu PCO-900 zeigt das System APP/PEPA allerdings keinerlei Flammgeschutzwirkung. Daher ist es wahrscheinlich, dass der Flammschutz größtenteils durch die Wirkung des PCO-900 erreicht wird. Zwischen 8,4 und 7 % liegt somit die Grenze für das Erreichen von V-0. Das APP dient somit eher als anorganischer Füllstoff, der das Abtropfen des Polymers verhindert. Aufgrund des hohen Preises von PCO-900 ist das System allerdings aus ökonomischer Sicht nicht praktikabel.

6.6. Konzept 4: APP + MDH

Bourbigot *et al.*^[13] beschreiben eine synergistische Wirkung zwischen APP und MDH (hier: Magnifin H-10 MV, Martinswerk) bei den Verhältnissen APP:MDH 1:9 und 8:2. Das System APP:MDH 8:2 wurde mittels UL 94-Test für 28 % und 20 % Flammschutz überprüft. Die Ergebnisse sind Tabelle 6.21 zu entnehmen.

Tabelle 6.21: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP) und MDH.

Nr.	% PP	% APP	% MDH	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-147	72,0	25,2	2,8	86,0 ± 5,0	87 ± 5	n.b.		
KB-PP-054	72,0	22,4	5,6	86,3 ± 2,9	64 ± 2	n.b.		
KB-PP-055	80,0	16,0	4,0	95,5 ± 3,2	81 ± 2	n.b.		


Offensichtlich ist das System APP/MDH nicht in der Lage, in Füllgraden von 28 % und darunter ausreichend flammhemmend zu wirken. Aufgrund der Füllung mit anorganischen Partikeln wird allerdings das Abtropfen, wie zu erwarten, leicht verringert. Die Brenndauer kann nicht bedeutend verändert werden. Ausgehend davon, dass bei allein mit MDH flammgeschützten Polypropylenen üblicherweise ein Füllgrad von 50-60 % notwendig ist, um ausreichende Flammseigenschaften zu erzielen,^[7] lässt sich sagen, dass der Synergismus zwischen APP und MDH nicht ausreicht, um den geringeren Füllgrad zu kompensieren. Die Compoundierung mit höheren Füllgraden oder dem Verhältnis APP:MDH 1:9 wird nicht versucht, da der verwendete Miniextruder nicht die Leistung liefern kann, um entsprechend hochgefüllte Compounds zu verarbeiten und ein zu hoher Gehalt an

Magnesiumhydroxid die Säurestabilität des Materials stark beeinträchtigt. Dieses System kann somit die in Kapitel 2 beschriebenen Anforderungen nicht erfüllen.

6.7. Konzept 5: Vernetzende Flammschutzmittel

Die von der Firma Paxymer als Masterbatch zu Verfügung gestellten Flammschutzsysteme basieren auf der Vernetzung des Polymers um eine Schutzschicht ähnlich der Intumeszenzschicht zu erzeugen. In Tabelle 6.22 sind die Ergebnisse des UL 94-Tests aufgeführt.

Tabelle 6.22: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP und vernetzenden Flammschutzmitteln (FSM).

Nr.	% PP	FSM	% FSM	Brennzeit / s	Tropfen n	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-068	73,0	Paxymer MB706	27,0	94,8 ± 3,8	48 ± 2	n.b.		
KB-PP-069	70,0	Paxymer MB706	30,0	97,9 ± 7,9	48 ± 3	n.b.		
KB-PP-070	70,0	Paxymer MB706	32,0	84,6 ± 3,5	44 ± 1	n.b.		
KB-PP-071	78,0	Paxymer BGMB64	22,0	88,5 ± 6,8	51 ± 2	n.b.		
KB-PP-072	76,0	Paxymer BGMB64	24,0	87,8 ± 5,4	52 ± 3	n.b.		
KB-PP-073	74,0	Paxymer BGMB64	26,0	84,3 ± 1,2	47 ± 1	n.b.		

Es zeigt sich, dass keines der Compounds eine Klassifizierung nach UL 94 erreicht. Die Brenndauern sind mit denen des reinen PP's vergleichbar. Allerdings wird das Abtropfen verringert. Während des Brennvorgangs ist sichtbar, dass sich größere Tropfen bilden, die vermutlich aufgrund der Vernetzung zusammengehalten werden. Dennoch ist die Flammschutzwirkung nicht ausreichend. Aufgrund dessen wird zusammen mit dem Hersteller ein weiteres Vorgehen mit anderen Systemen besprochen. Bisher zeigt das System im Vergleich zu anderen Flammschutzmitteln (z. B. APP/Triazin) deutlich schlechtere Ergebnisse.

6.8. Konzept 6: Phosphorhaltige Flammschutzmittel

Der Einsatz der phosphorhaltigen Flammschutzmittel PCO-900 (Thor) und SPB-100 (Hebron) sowie des DOPAc-Duromers ohne APP überprüft. Das Resultat der UL 94-Messungen ist in den Tabellen 6.23 und 6.24 aufgeführt.

Tabelle 6.23: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FSM).











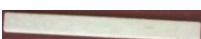



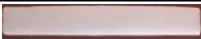

Nr.	% PP	FSM	% FSM	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-003	91,6	DOPAc-Duromer	8,4	84,4 ± 2,5	>100	n.b.		
KB-PP-005	91,6	SPB-100	8,4	89,6 ± 6,1	>100	n.b.		
KB-PP-006	91,6	PCO-900	8,4	12,2 ± 6,9	22 ± 10	V-2		
KB-PP-143	80,0	Nofia HM1100	20,0	72,8 ± 10,6	>100	n.b.		
KB-PP-144	80,0	Nofia OL9000	20,0	95,3 ± 7,9	>100	n.b.		

Tabelle 6.24: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Ineos PP und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FSM).

Nr.	% PP	FSM	% FSM	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-023	91,6	DOPAc-Duromer	8,4	95,9 ± 6,7	>100	n.b.		
KB-PP-025	91,6	SPB-100	8,4	86,2 ± 3,3	>100	n.b.		
KB-PP-026	91,6	PCO-900	8,4	10,1 ± 3,7	23 ± 9	V-2		

DOPAc-Duromer und SPB-100 sind nicht dazu geeignet, als alleiniges Flammschutzmittel in Polypropylen eingesetzt zu werden. Auch die für Polycarbonat entwickelten Nofia HM1100 und Nofia OL9000 zeigen keine Wirkung. Ein Zusatz von 8,4 % dieser Flammschutzmittel hat keine deutliche Auswirkung auf das Brandverhalten. PCO-900 hingegen lässt die Proben im UL 94-Test durchschnittlich nach etwas mehr als 10 s erlöschen. Allerdings kommt es zu deutlichem Abtropfen der Tropfen unter Entzündung des Watteindikators. Eine Verwendung zusätzlicher Additive zur Verbesserung von Brenndauer und vor allem Abtropfverhalten ist daher notwendig.

Um die Flammschutzwirkung von PCO-900 zu verbessern haben sich vor allem Radikalgeneratoren wie NOR 116 (BASF) bewiesen.^[15] Daher die Kombination von Radikalgeneratoren mit PCO-900 und SPB-100 weitergehend analysiert. Die UL 94-Messergebnisse für Flammschutzsysteme bestehend aus dem Flammschutzmittel PCO-900 oder SPB-100 und den Radikalgeneratoren NOR 116, Hostavin NOW (Clariant) oder 2,2'-Dithiobis(benzothiazol) sind in den Tabellen 6.25 und 6.26 dargestellt.

Tabelle 6.25: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FSM) und 2 % Radikalgeneratoren.













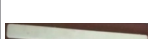






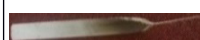






Nr.	% PP	FSM	% FSM	Radikal-bildner	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-056	90,0	SPB-100	8,0	NOR 116	$0,4 \pm 0,4$	15 ± 1	V-2		
KB-PP-058	90,0	SPB-100	8,0	Hostavin NOW	$23,3 \pm 8,1$	52 ± 14	V-2		
KB-PP-060	90,0	SPB-100	8,0	2,2'-Dithiobis-(benzothiazol)	$2,9 \pm 1,3$	16 ± 3	V-2		
KB-PP-149	88,0	PCO-900	10,0	NOR 116	$0,4 \pm 0,3$	16 ± 1	V-0		
KB-PP-057	90,0	PCO-900	8,0	NOR 116	$0,0 \pm 0,0$	9 ± 1	V-0		
KB-PP-059	90,0	PCO-900	8,0	Hostavin NOW	$0,7 \pm 0,7$	9 ± 2	V-2		
KB-PP-061	90,0	PCO-900	8,0	2,2'-Dithiobis-(benzothiazol)	$0,0 \pm 0,0$	3 ± 1	V-0		

Tabelle 6.26: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 90 % Ineos PP, 8 % phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FSM) und 2 % Radikalgeneratoren.

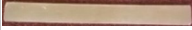
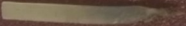






Nr.	FSM	Radikal-bildner	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-062	SPB-100	NOR 116	$0,0 \pm 0,0$	15 ± 3	V-2		
KB-PP-064	SPB-100	Hostavin NOW	$48,2 \pm 11,8$	>100	n.b.		
KB-PP-066	SPB-100	2,2'-Dithiobis-(benzothiazol)	$14,2 \pm 8,0$	42 ± 14	V-2		
KB-PP-063	PCO-900	NOR 116	$0,0 \pm 0,0$	8 ± 1	V-2		
KB-PP-065	PCO-900	Hostavin NOW	$0,6 \pm 0,5$	7 ± 2	V-2		
KB-PP-067	PCO-900	2,2'-Dithiobis-(benzothiazol)	$0,6 \pm 0,6$	7 ± 2	V-2		

Wie bei den Tests ohne Radikalgenerator schneiden die Compounds mit SPB-100 schlechter ab, als diejenigen mit PCO-900. Sie haben längere Brenndauern und tropfen stärker ab. Sowohl NOR 116, als auch 2,2'-Dithiobis(benzothiazol) erreichen in Kombination mit PCO-900 im Borealis PP-

Random Copolymer eine V-0-Wertung. In diesen Fällen entzündet sich der Watteindikator nicht. Hostavin NOW zeigt, besonders in Kombination mit SPB-100, keine ausreichende Wirkung.

Um das Abtropfen weiter zu minimieren, werden als Antitropfmittel Nanoclay (Nanomer I.44P) und Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet. Als Basis wird ein Flammenschutzsystem aus 8 % PCO-900 und 2 % NOR 116 verwendet. In Tabelle 6.27 sind die Ergebnisse der UL 94-Tests bei Zugabe von 0,2 % und 0,5 % dieser Antitropfmittel aufgeführt.

Tabelle 6.27: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, 8 % PCO-900, 2 % NOR 116 und Antitropfmitteln (ATM).

Nr.	% PP	ATM	% ATM	Brennzeit / s	Tropfen	Kl.	Probe vorher	Probe nachher
KB-PP-110	89,8	PTFE	0,2	0,4 ± 0,1	11 ± 2	V-2		
KB-PP-111	89,5	PTFE	0,5	1,5 ± 0,8	11 ± 2	V-2		
KB-PP-112	89,8	Nanomer I.44P	0,2	0,0 ± 0,0	16 ± 1	V-2		
KB-PP-113	89,5	Nanomer I.44P	0,5	0,2 ± 0,1	12 ± 2	V-0		

Durch die Verwendung von PTFE oder Nanoclay wird keine Verringerung der Tropfenzahl erreicht. Stattdessen wird teilweise eine leichte Erhöhung der Brenndauer beobachtet, die allerdings aufgrund der sehr kleinen Werte auch auf Messfehler zurückgeführt werden kann. Es lässt sich sagen, dass der Einsatz von Antitropfmitteln bis 0,5 % im System PCO-900/NOR 116 keine Vorteile bringt. Das Abtropfen wird nicht verhindert.

6.9. Vergleich der Konzepte

Es ist festzustellen, dass Konzept 4 (APP:MDH) und Konzept 5 (Vernetzung) keine Klassifikation im UL-94-Test erreichen. Es kann keine signifikante Verbesserung des Brandverhaltens gegenüber reinem PP erreicht werden. Konzept 1 (APP:PER) und Konzept 6 (phosphorhaltige Flammenschutzmittel) erreichen eine Verbesserung des Brandverhaltens. Allerdings wird bei Konzept 1 höchstens V-2, bei Konzept 6 nur in wenigen Fällen V-0 erreicht. In beiden Fällen lässt sich die Brenndauer durch Radikalgeneratoren, besonders NOR 116, verkürzen. Allerdings bleibt das Problem der Tropfenbildung. Dieses lässt sich auch durch die Verwendung von Antitropfmitteln nicht lösen. Zur Herstellung von Compounds mit geringer Tropfenbildung sind diese Systeme also nicht geeignet.

Konzept 2 (APP/Triazin) und Konzept 3 (APP/P-Synergist) führen zu Materialien mit kurzen Nachbrennzeiten bis zu weniger als 1 s. Gleichzeitig wird das Abtropfen effektiv unterbunden. Während bei Konzept 3 nur durch die Kombination von APP mit PCO-900 eine V-0-Klassifikation erreicht wird, wurden für Konzept 2 eine Vielzahl von Compounds mit hervorragenden

Brandeigenschaften hergestellt. Es wurde ein optimales Verhältnis APP:Triazin ermittelt (3:7) und eine Vielzahl an Additiven überprüft. Hierbei zeigt sich, dass Metallsalze als Promotoren die Brandeigenschaften weiter verbessern können, während Radikalgeneratoren die Tropfenbildung verstärken und für die geplante Anwendung nicht geeignet sind. Die Verwendung modifizierter APPs führt zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften.

Im Folgenden sind die besten Compounds – basierend auf Borealis PP – der einzelnen Konzepte mit Brenndauer (Abbildung 6.20) und Tropfenzahl (Abbildung 6.21) im UL 94-Test graphisch dargestellt und reinem PP gegenübergestellt. Dies sind die Compounds KB-PP-103 (76,0 % PP; 5,7 % PER; 1,2 % NOR 116), KB-PP-122 (72,0 % PP; 19,9 % Exolit AP 462; 7,1 % CFA; 1,0 % ZnO), KB-PP-017 (72,0 % PP; 19,6 % FR CROS 489; 8,4 % PCO-900), KB-PP-054 (72,0 % PP; 22,4 % FR CROS 484; 5,6 % MDH), KB-PP-073 (74,0 % PP; 26,0 % Paxymer BGMB64) und KB-P-061 (90,0 % PP; 8,0 % PCO-900; 2,0 % 2,2'-Dithiobis(benzothiazol)).

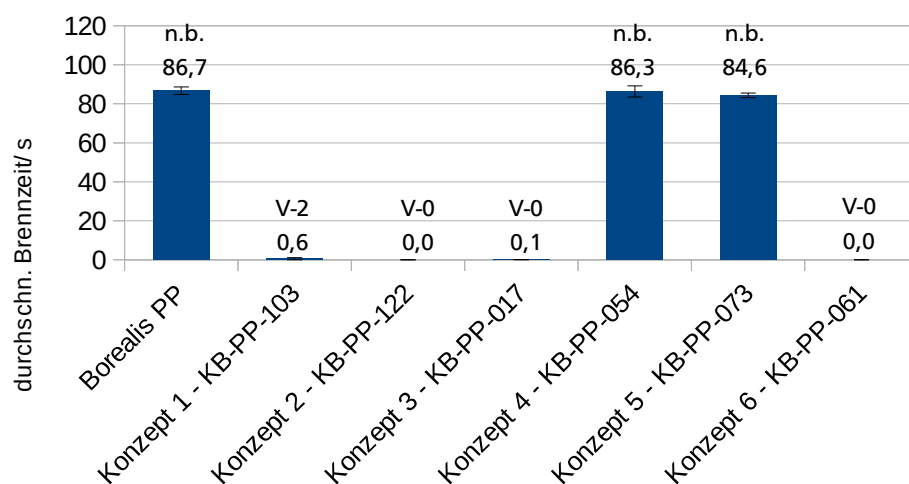


Abbildung 6.20: Graphische Darstellung der Brennzeit für die besten Compounds der einzelnen Konzepte.

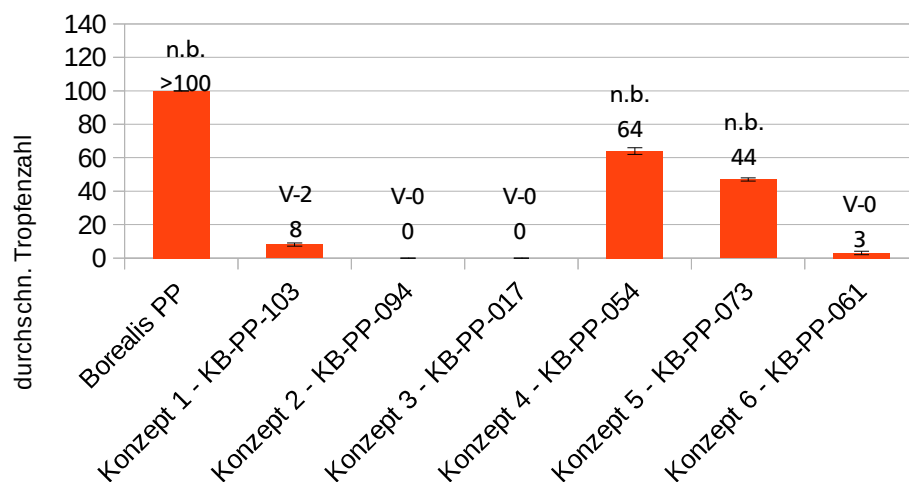


Abbildung 6.21: Graphische Darstellung der Tropfenzahl für die besten Compounds der einzelnen Konzepte.

Diejenigen Compounds, die die V-0-Klassifizierung erreichen wurden, wie zuvor beschrieben, auf ihre Säurestabilität überprüft. Nach 18 h in konzentrierter Salzsäure (37 %) wurde in keinem Fall ein messbarer Masseverlust oder eine optisch sichtbare Schädigung beobachtet.

Um die erhaltenen UL 94 V-0-Compounds auf der Basis von Borealis PP weiter zu vergleichen, wurden die mechanischen Eigenschaften mittels Zugdehnungsmessungen charakterisiert. Jeweils drei Compounds jedes Konzepts mit V-0-Materialien (2, 3, 6) sind mit Elastizitätsmodul E (Abbildung 6.22), Streckspannung σ_Y (Abbildung 6.23) und Streckdehnung ϵ_Y (Abbildung 6.24) graphisch gegenübergestellt. Hierbei wurden jeweils die Compounds mit der höchsten und der niedrigsten Streckspannung gewählt, um einen Überblick über die ganze Breite der möglichen mechanischen Eigenschaften zu erlauben. Dies sind für Konzept 2 die Compounds KB-PP-052 (72,0 % PP; 26,6 % Exolit AP 765; 1,4 % Triazin) und KB-PP-085 (72,0 % PP; 17,5 % FR CROS 484; 7,5 % Triazin; 3,0 % Exolit OP 1230), für Konzept 3 die Compounds KB-PP-17 (72,0 % PP; 19,6 % FR CROS 489; 8,4 % PCO-900) und KB-PP-011 (72,0 % PP; 19,6 % FR CROS 484; 8,4 % PCO-900) und für Konzept 6 die Compounds KB-P-057 (90,0 % PP; 80,0 % PCO-900; 2,0 % NOR 116) und KB-PP-061 (90,0 % PP; 8,0 PCO-900; 2,0 % 2,2'-Dithiobis(benzothiazol)).

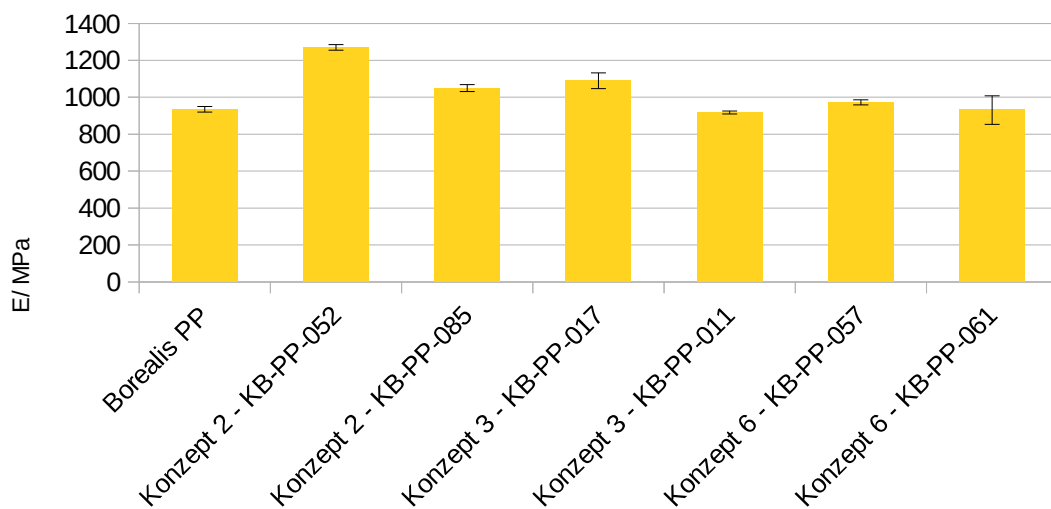


Abbildung 6.22: E-Moduln für flammgeschützte PP-Compounds mit UL 94 (1,6 mm) V-0-Klassifizierung.

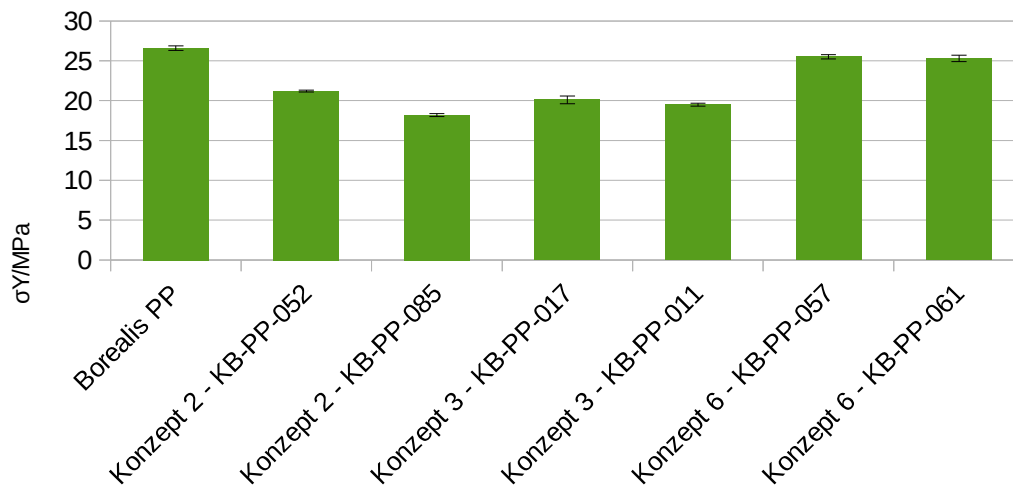


Abbildung 6.23: Streckspannung für flammgeschützte PP-Compounds mit UL 94 (1,6 mm) V-0-Klassifizierung.

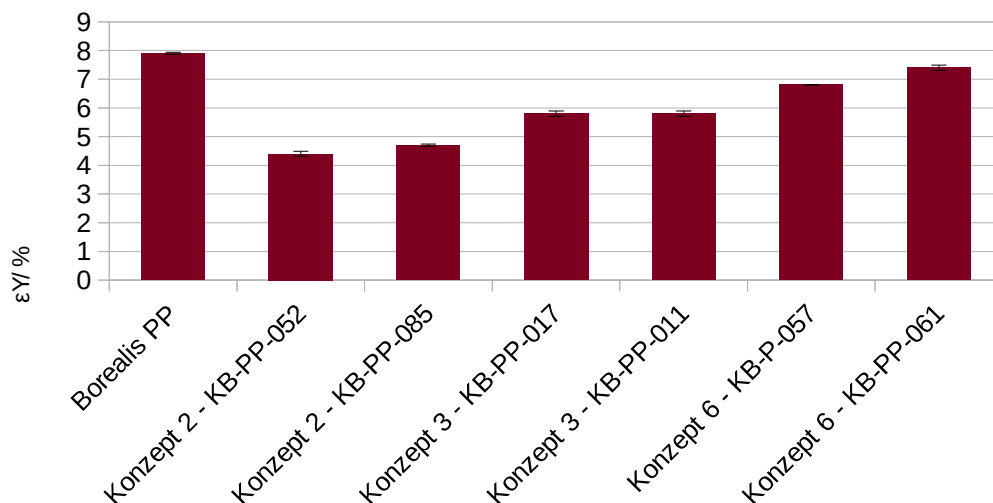


Abbildung 6.24: Streckdehnung für flammgeschützte PP-Compounds mit UL 94 (1,6 mm) V-0-Klassifizierung.

Mit den Konzepten 2, 3 und 6 können V-0-Materialien mit einem ähnlichen Elastizitätsmodul wie reines PP erzeugt werden. Allerdings ist die Streckdehnung geringer. Sie liegt im Vergleich zu PP (26,6 MPa) bei Konzept 2 zwischen 21 und 18 MPa und bei Konzept 3 zwischen 20 und 19 MPa. Einzig Konzept 6 kann mit über 25 MPa ähnliche Streckspannungen erreichen. Grund hierfür ist die im Vergleich geringere Flamschutzmittelmenge. Dies führt auch dazu, dass hier die höchste Streckdehnung bei flammgeschützten Compounds erreicht wird. Allerdings kann die Dehnbarkeit von reinem PP nicht erreicht werden (7,4 %). Bei den APP-haltigen Compounds liegt die Dehnung mit 4-6 % deutlich unter den 7,9 % für das reine Material.

7. Fazit und Ausblick

Es wurden flammgeschützte Compounds auf PP-Basis nach den folgenden Konzepten hergestellt und auf ihr Brandverhalten untersucht:

1. Ammoniumpolyphosphat + Pentaerythrit
2. Ammoniumpolyphosphat + Stickstoff-Synergisten
3. Ammoniumpolyphosphat + Phosphor-Synergisten
4. Ammoniumpolyphosphat + Magnesiumhydroxid
5. Vernetzende Systeme
6. Phosphorhaltige Flammschutzmittel

Es ist hierbei gelungen, nach den Konzepten 2, 3 und 6 Compounds herzustellen, welche die Brandschutzklassifizierung V-0 nach UL 94 für eine Probendicke von 1,6 mm erreichen. Diese Materialien konnten mittels Zugdehnungsmessungen nach DIN EN ISO 527 auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

Es wurde gezeigt, dass Compounds nach Konzept 2 (APP+N-Synergist) und Konzept 3 (APP+P-Synergist) hergestellt werden können, die Nachbrennzeiten unter einer Sekunde bei gleichzeitiger Verhinderung des Abtropfens aufweisen.

Hierbei wurde gezeigt, dass für das System APP/Triazin diverse Metallsalze (Zinkoxid, Zinkborat, Zinkstannat, Lanthan(III)-oxid, Aluminiumdiethylphosphinat (DEPAL)) in Beigaben von 1 % eine Verbesserung der Brandeigenschaften bewirken. Zudem wurde gezeigt, dass die Verwendung von gasphasenaktiven Radikalgeneratoren in diesen Systemen kontraproduktiv ist, da sie zu einem vermehrten Abtropfen führen. Zudem konnte gezeigt werden, dass modifizierte Ammoniumpolyphosphate das Brandverhalten verbessern, indem sie Abtropfen verringern und die Nachbrennzeiten reduzieren. Melaminharz als Kapselmaterial kann Triazin-Polymere als N-Synergist teilweise ersetzen. Hierbei wird eine synergistische Wirkung erzielt, sodass die Branddauer weiter reduziert wird. Die wenigen Untersuchungen des Triazin-Polymers CFA lassen ein höheres Potential als PPM Triazin HF erwarten. Gerade das APP/Triazin-System birgt daher das Potential für effektive Flammschutzmittel, die das Abtropfen des Polymers im Brandfall effektiv unterbinden. Hierbei wird eine deutlich verbesserte Wirkung gegenüber dem klassischen APP/PER-System oder dem alleinigen Einsatz phosphorhaltiger Flammschutzmittel beobachtet. Zudem wird eine hohe Säurestabilität festgestellt. Allerdings führt dauerhafte Beflammung mit einem Gasbrenner zwangsläufig zur Tropfenbildung oder zum Abrutschen der Intumeszenzschicht.

Bei den Systemen mit Ammoniumpolyphosphat wurden, aufgrund des Füllgrads über 20 %, erwartungsgemäß gegenüber reinem Polypropylen steifere und weniger zugfeste Materialien erhalten.

Diese kann jedoch durch die Verwendung verkapselten APPs oder kleinerer Partikelgrößen teilweise ausgeglichen werden. Mechanische Eigenschaften näher an Polypropylen konnten im Konzept 6 mit der Kombination von PCO-900 und NOR 116 erreicht werden. Grund hierfür ist die geringere Flammschutzmenge und das Fehlen von anorganischen Additiven, die aufgrund ihrer Polarität nur schlecht kompatibel mit der Polymermatrix sind. Diese verbesserten mechanischen Eigenschaften werden allerdings durch stärkeres Tropfen während des Brandschutztests ausgeglichen.

In weiteren Arbeiten werden die entwickelten Flammschutzsysteme, insbesondere auf APP/Triazin-Polymer-Basis unter Verwendung von Metallsalz-Synergisten (ZnO , Zinkstannat, La_2O_3), weiter optimiert. Die Auswirkung verschiedener Anteile an Metallsalz (0,5-4 %) sowie einer Anpassung des Verhältnisses aus verkapseltem APP und Triazin (z. B. 3:1) werden untersucht. Eine Reduktion des Flammschutzmittelgehalts auf bis zu 20 % wird überprüft. Hierbei liegt ein Augenmerk besonders auf der Entwicklung von Flammschutzsystemen mit CFA. Ziel ist, gute Flammschutzwirkung mit geringem Abtropfen bei möglichst geringem Flammschutzanteil zu erreichen. Die mechanischen Eigenschaften des Polypropylens sollen möglichst wenig beeinträchtigt werden. Zudem werden weitere polymere Melaminderivate und Promotoren (z. B. Zinkdiethylphosphit, DEPZN) verwendet. Um das Abrutschen der Intumeszenzschicht unter Dauerbeflammung zu verhindern, werden keramisierende Polymere und Borderivate verwendet. Die erfolgreichen Flammschutzsysteme werden in anderen Polymeren, besonders Polyolefinen wie PE, eingesetzt.

Zur weiteren Charakterisierung der Compounds wird der SBI-Test nach DIN EN 13501 durchgeführt.

8. Anhang

8.1. Material

Tabelle 8.1: Verwendete Substanzen.

Substanz	Anbieter
Aflammit PCO-900	Thor
AIBN (0,2 M in Toluol)	Sigma-Aldrich Co.
APP H48D (doppelt verkapseltes APP)	Fraunhofer IAP
APP H48E (einfach verkapseltes APP)	Fraunhofer IAP
CFA (<i>Carbon Forming Agent</i>)	Guangzhou XiJia Chemical Co.,Ltd
Charmor PP 100	Perstorp Holding AB
Dipentaerythrit, techn. 90%	Alfa Aesar
2,2'-Dithiobis(benzothiazol)	Sigma-Aldrich Co.
DO11 (DOPO)	Metadynea LLC
DOPAc-Thermoplast	Fraunhofer LBF
DOPO-Novolak	Fraunhofer LBF
DOPO-O-PEPA	Fraunhofer LBF
Dyneon™ TF 2021 Z PTFE	3M Company
ELTEX® TUB 433-NA00 (PP Blockpolymer)	Ineos Olefins & Polymers Europe
Exolit AP 462 (Mikroverkapseltes APP)	Clariant AG
Exolit AP 765 (APP-basiertes IFR)	Clariant AG
Exolit OP 1230 (DEPAL)	Clariant AG
Firebrake ZB (Zinkborat)	Nordmann, Rassmann GmbH
Flamestab NOR 116	BASF SE
Flamtard H (Zinkhydroxystannat)	William Blythe Limited
Flamtard S (Zinkstannat)	William Blythe Limited
FR CROS 484 (APP)	Budenheim Ibérica S.L.U.
FR CROS 489 (MF-gecoatetes APP)	Budenheim Ibérica S.L.U.
FR CROS C40K (Melamin-modifiziertes APP)	Budenheim Ibérica S.L.U.
Hostavin NOW Pills XP	Clariant AG
Lanthan(III)oxid, REacton®, 99,9 %	Alfa Aesar
Magnifin H-10 MV (MDH)	Martinswerk
DOPOOX Mel 1001	Krems Chemie
Melaminharz-Placebos	Fraunhofer IAP
Nanomer I.44P	Sigma-Aldrich Co.

Tabelle 8.2: Weitere verwendete Substanzen.

Substanz	Anbieter
Nofia HM1100	FRX Polymers, Inc.
Nofia OL9000	FRX Polymers, Inc.
Paxymer BGMB64	Paxymer
Paxymer MB706	Paxymer
Pentaerythrit	Merck
Pentaerythritol phosphate alcohol (PEPA)	Carbosynth Ltd.
Phos-Chek P42-C (Formaldehyd-frei gecoatetes APP)	ICL
Polypropylene RA130E	Borealis
PPM Triazin HF	MCA Technologies GmbH
Salzsäure, 37 % (zur Analyse EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur)	Merck
SPB-100	Hebron S.A.
SR295 (PETA)	Sartomer Americas
Toluol	VWR Chemicals
Triethylamin	Merck
Zinkoxid, heavy, 98 %	Alfa Aesar

Tabelle 8.3: Verwendete Geräte.

Gerät	Modell
Gasbrenner	Contacto Gasbrenner für die Küche
Granulator	VariCut Granulator Process 11
Laborpresse	Collin LP 300P
Material-Prüfmaschine - Zugversuch	Zwick/Roell Z2.5 zwickiLine
Minixtruder	Thermo Scientific Process 11
NMR-Spektrometer	Bruker NanoBay 300
Thermogravimetrie	TA Instruments Typ Q500
UL 94-Messgerät	WAZAU UL 94 Test Device
Ultrazentrifugalmühle	Retsch ZM 200
Universalmühle	IKA Universalmühle M20

8.2. Compoundiertabellen

In den folgenden Tabellen sind die hergestellten Compounds mit Zusammensetzung, Durchsatz \dot{m} , Schmelzetemperatur an der Düse T_m , Schmelzedruck p_m , und Drehmoment M aufgeführt.

Tabelle 8.4: Übersicht über die extrudierten Compounds – Referenzsysteme.

Nr.	Zusammensetzung	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-004	91,6 % Borealis PP, 8,4 % PPM Triazin HF	4,7	205	18	4,1
KB-PP-007	72,0 % Borealis PP, 28,0 % FR CROS 484	8,4	207	25	5,6
KB-PP-013	72,0 % Borealis PP, 28,0 % FR CROS 489	6,3	204	19	4,1
KB-PP-018	72,0 % Borealis PP, 28,0 % FR CROS C40K	7,0	206	24	4,9
KB-PP-038	72,0 % Borealis PP, 28,0 % Exolit AP 462	7,2	201	23	7,1
KB-PP-024	91,6 % Ineos PP, 8,4 % PPM Triazin HF	5,0	200	13	3,8
KB-PP-027	72,0 % Ineos PP, 28,0 % FR CROS 484	4,2	205	20	3,6

Tabelle 8.5: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 1: APP + PER. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484.

Nr.	% PP	% APP	% PER	Zusatz	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-032	80,0	15,0	5,0	-	5,9	201	24	3,7
KB-PP-100	72,0	21,0	7,0	-	6,5	203	20	3,3
KB-PP-034	80,0	14,3	4,8	1,0 % Firebrake ZB	4,5	201	14	3,8
KB-PP-036	80,0	13,5	4,5	2,0 % DOPAc-Duromer	4,4	203	18	3,7
KB-PP-037	80,0	13,5	4,5	2,0 % 2,2'-Dithiobis (benzothiazol)	4,4	203	13	3,4
KB-PP-035	80,0	13,5	4,5	2,0 % NOR 116	3,6	203	13	3,3
KB-PP-109	78,0	14,9	5,0	2,2 % NOR 116	7,0	202	27	4,4
KB-PP-108	76,0	16,2	5,4	2,4 % NOR 116	6,8	201	24	5,3
KB-PP-107	74,0	17,6	5,9	2,6 % NOR 116	6,5	202	31	5,4
KB-PP-106	72,0	18,9	6,3	2,8 % NOR 116	6,9	202	18	4,4
KB-PP-103	76,0	17,1	5,7	1,2 % NOR 116	6,7	202	21	3,8
KB-PP-104	76,0	15,3	5,1	3,6 % NOR 116	6,4	203	32	5,1
KB-PP-105	76,0	14,4	4,8	4,8 % NOR 116	6,7	202	23	5,8

Tabelle 8.6: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 1: APP + PER. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484 unter Einsatz des PER-Polymers Charmor PP 100.

Nr.	% PP	% APP	% Charmor PP 100	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-140	72,0	21,0	7,0	6,8	202	10	1,7

Tabelle 8.7: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 1: APP + PER. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 489.

Nr.	% PP	% APP	% PER	Zusatz	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-033	80,0	15,0	5,0	-	6,2	202	18	4,7

Tabelle 8.8: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin. PP = Borealis PP.

Nr.	% PP	APP	% APP	% Triazin	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-076	72,0	FR CROS 484	25,2	2,8	7,0	203	52	5,2
KB-PP-077	72,0	FR CROS 484	22,4	5,6	7,2	203	52	5,7
KB-PP-009	72,0	FR CROS 484	19,6	8,4	6,8	207	7	4,9
KB-PP-078	72,0	FR CROS 484	16,8	11,2	6,9	204	52	5,3
KB-PP-079	72,0	FR CROS 484	14,0	14,0	6,5	204	54	5,4
KB-PP-114	72,0	Exolit AP 462	20,6	7,4	6,2	204	51	4,9
KB-PP-039	72,0	Exolit AP 462	19,6	8,4	5,2	204	21	4,7
KB-PP-080	74,0	Exolit AP 462	18,2	7,8	6,7	202	54	5,2
KB-PP-081	76,0	Exolit AP 462	16,8	7,2	7,2	204	56	5,3
KB-PP-082	78,0	Exolit AP 462	15,4	6,6	6,7	203	52	5,2
KB-PP-115	72,0	APP H48E	21,2	6,8	6,4	206	50	5,4
KB-PP-117	72,0	APP H48E	19,6	8,4	6,9	205	55	5,7
KB-PP-116	72,0	APP H48D	23,1	4,9	6,4	205	51	5,6
KB-PP-118	72,0	APP H48D	19,6	8,4	6,6	204	56	5,7
KB-PP-074	72,0	Exolit AP 423	19,6	8,4	5,8	205	60	6,3
KB-PP-075	72,0	Phos-Chek P42-C	19,6	8,4	6,3	202	57	6,0
KB-PP-015	72,0	FR CROS 489	19,6	8,4	6,3	207	26	4,7
KB-PP-020	72,0	FR CROS C40K	19,6	8,4	6,1	208	23	4,5

Tabelle 8.9: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin. PP = Ineos PP.

Nr.	% PP	APP	% APP	% Triazin	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-029	72,0	FR CROS 484	19,6	8,4	6,8	206	10	3,8

Tabelle 8.10: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + andere N-Synergisten.

Nr.	Zusammensetzung	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-012	72,0 % Borealis PP, 19,6 % FR CROS 484, 8,4 % Melaminharz Placebo	Nicht gemessen	206	10	4,1
KB-PP-052	72,0 % Borealis PP, 26,6 % Exolit AP 765, 1,4 % PPM Triazin HF	4,4	201	24	4,4
KB-PP-053	72,0 % Borealis PP, 28,0 % Exolit AP 765	4,5	201	21	4,3

Tabelle 8.11: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin + Metallsalze.

PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484.

Nr.	% PP	% APP	% Triazin	Zusatz	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-050	72,0	18,2	7,8	2,0 % Exolit OP 1230	4,9	202	24	4,5
KB-PP-084	72,0	18,9	8,1	1,0 % Exolit OP 1230	6,9	293	53	5,3
KB-PP-085	72,0	17,5	7,5	3,0 % Exolit OP 1230	6,5	202	51	5,2
KB-PP-086	72,0	16,8	7,2	4,0 % Exolit OP 1230	6,8	205	52	5,0
KB-PP-087	74,0	16,9	7,2	1,9 % Exolit OP 1230	6,4	104	50	5,0
KB-PP-088	76,0	15,6	6,7	1,7 % Exolit OP 1230	6,7	204	54	5,0
KB-PP-089	78,0	14,3	6,1	1,6 % Exolit OP 1230	7,1	203	50	5,2
KB-PP-090	80,0	13,0	5,6	1,4 % Exolit OP 1230	7,0	203	51	5,2
KB-PP-051	72,0	18,9	8,1	1,0 % Firebrake ZB	6,0	203	30	4,5
KB-PP-094	72,0	18,9	8,1	1,0 % ZnO	6,1	202	55	5,3
KB-PP-095	72,0	18,9	8,1	1,0 % Flamtard H	6,9	204	51	5,8
KB-PP-123	72,0	18,9	8,1	1,0 % Flamtard S	7,2	205	50	5,7
KB-PP-092	72,0	19,3	8,1	0,5 % La ₂ O ₃	6,7	202	58	5,6
KB-PP-093	72,0	18,9	8,1	1,0 % La ₂ O ₃	6,2	203	54	5,3
KB-PP-148	72,0	15,7	8,4	3,9 % MDH	6,7	206	53	5,2

Tabelle 8.12: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + CFA+ ZnO.

PP = Borealis PP.

Nr.	% PP	APP	% APP	% CFA	% ZnO	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-119	72,0	FR CROS 484	19,6	8,4	-	6,9	204	48	5,0
KB-PP-121	72,0	FR CROS 484	18,9	8,1	1,0	7,4	206	52	6,9
KB-PP-120	72,0	Exolit AP 462	20,6	7,4	-	6,7	207	53	5,9
KB-PP-122	72,0	Exolit AP 462	19,9	7,1	1,0	6,5	203	46	6,4

Tabelle 8.13: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin + Metallsalze.

PP = Borealis PP, APP = Exolit AP 462.

Nr.	% PP	% APP	% Triazin	Zusatz	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-124	72,0	18,9	8,1	1,0 % ZnO	6,9	205	51	6,2
KB-PP-125	72,0	19,9	7,1	1,0 % ZnO	7,1	205	52	5,7
KB-PP-126	76,0	16,9	6,1	1,0 % ZnO	6,3	206	48	5,3
KB-PP-127	80,0	14,0	5,0	1,0 % ZnO	7,1	206	50	5,6
KB-PP-128	72,0	18,9	8,1	1,0 La ₂ O ₃	6,7	206	54	5,7
KB-PP-129	72,0	19,9	7,1	1,0 La ₂ O ₃	7,4	204	53	6,0
KB-PP-130	76,0	16,9	6,1	1,0 La ₂ O ₃	6,7	203	55	5,6
KB-PP-131	80,0	14,0	5,0	1,0 La ₂ O ₃	6,4	204	50	5,6
KB-PP-132	72,0	18,9	8,1	1,0 Flamtard S	7,4	206	64	5,9
KB-PP-133	72,0	19,9	7,1	1,0 Flamtard S	7,1	207	59	5,7
KB-PP-134	76,0	16,9	6,1	1,0 Flamtard S	7,1	207	59	5,7
KB-PP-135	80,0	14,0	5,0	1,0 Flamtard S	6,9	205	59	5,4
KB-PP-083	72,0	18,2	7,8	2,0 % Exolit OP 1230	6,9	202	58	5,3
KB-PP-136	72,0	19,1	6,9	2,0 % Exolit OP 1230	6,8	206	56	5,6
KB-PP-137	76,0	16,2	5,8	2,0 % Exolit OP 1230	7,3	205	61	5,7
KB-PP-138	80,0	13,2	4,8	2,0 % Exolit OP 1230	6,6	206	58	5,3

Tabelle 8.14: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin + organische Synergisten. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484.

Nr.	% PP	% APP	% Triazin	Zusatz	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-040	72,0	19,6	6,4	2,0 % Melaminharz- Placebo	5,0	200	17	4,3
KB-PP-099	72,0	19,6	6,7	1,7 % Melamin- DOPOOX	6,8	203	56	5,3
KB-PP-048	72,0	18,2	7,8	2,0 % DOPAc- Duromer	4,8	204	21	4,4
KB-PP-139	72,0	18,2	7,8	2,0 % DOPAc- Thermoplast	6,3	204	57	6,2
KB-PP-049	72,0	18,2	7,8	2,0 % DOPO- Novolak	5,4	202	20	6,2
KB-PP-091	72,0	18,2	7,8	2,0 % DOPO-O-PEPA	6,5	204	50	5,2
KB-PP-150	72,0	18,2	7,8	2,0 % PEPA	6,7	206	53	5,3
KB-PP-096	72,0	19,6	4,2	4,2 % PER	6,9	201	30	3,3
KB-PP-142	72,0	19,6	4,2	4,2 % DPER	7,3	201	30	3,6
KB-PP-141	72,0	19,6	4,2	4,2 % Charmor PP 1100	7,5	201	18	3,2
KB-PP-097	72,0	19,6	6,3	2,1 % PCO-900	6,1	205	50	4,7
KB-PP-098	72,0	19,6	6,3	2,1 % SPB-100	6,6	202	53	5,6
KB-PP-145	72,0	19,6	6,3	2,1 % Nofia HM1100	7,1	205	48	6,2
KB-PP-146	72,0	19,6	6,3	2,1 % Nofia OL9000	6,6	205	48	7,5
KB-PP-047	72,0	18,2	7,8	2,0 % 2,2'-Dithiobis- (benzothiazol)	4,5	203	17	4,0
KB-PP-046	72,0	18,2	7,8	2,0 % Hostavin NOW	4,7	202	22	4,4
KB-PP-041	70,0	19,6	8,4	2,0 % NOR 116	5,8	203	21	4,7
KB-PP-042	72,0	18,9	8,1	1,9 % NOR 116	4,5	201	20	4,5
KB-PP-043	72,0	18,2	7,8	2,0 % NOR 116	5,4	202	20	4,4
KB-PP-044	72,0	17,5	7,5	3,0 % NOR 116	5,1	203	21	4,3
KB-PP-045	72,0	16,8	7,2	4,0 % NOR 116	4,7	202	20	4,1

Tabelle 8.15: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 3: APP + P-Synergisten. PP = Borealis PP.

Nr.	% PP	APP	% APP	P-Syn.	% P-Syn.	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-008	72,0	FR CROS 484	19,6	DOPAc-Duromer	8,4	7,7	205	22	8,3
KB-PP-014	72,0	FR CROS 489	19,6	DOPAc-Duromer	8,4	7,2	207	32	4,9
KB-PP-019	72,0	FR CROS C40K	19,6	DOPAc-Duromer	8,4	6,2	207	21	4,1
KB-PP-010	72,0	FR CROS 484	19,6	SPB-100	8,4	5,9	206	12	2,7
KB-PP-016	72,0	FR CROS 489	19,6	SPB-100	8,4	7,4	208	15	2,5
KB-PP-021	72,0	FR CROS C40K	19,6	SPB-100	8,4	6,9	207	12	1,5
KB-PP-011	72,0	FR CROS 484	19,6	PCO-900	8,4	6,2	206	9	3,9
KB-PP-017	72,0	FR CROS 489	19,6	PCO-900	8,4	6,5	207	13	4,0
KB-PP-022	72,0	FR CROS C40K	19,6	PCO-900	8,4	6,6	206	7	3,8
KB-PP-102	72,0	FR CROS 484	21,0	PCO-900	7,0	6,7	204	28	4,6
KB-PP-101	72,0	FR CROS 484	21,0	PEPA	7,0	6,5	201	15	3,3

Tabelle 8.16: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 3: APP + P-Synergisten. PP = Ineos PP, APP = FR CROS 484.

Nr.	% PP	% APP	P-Syn.	% P-Syn.	\dot{m} / g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-028	72,0	19,6	DOPAc- Duromer	8,4	5,8	207	20	3,6
KB-PP-030	72,0	19,6	SPB-100	8,4	5,1	205	7	1,5
KB-PP-031	72,0	19,6	PCO-900	8,4	5,1	207	15	3,4

Tabelle 8.17: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 4: APP + MDH. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484.

Nr.	% PP	% APP	% MDH	\dot{m} /g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-147	72,0	25,2	2,8	7,0	203	51	5,0
KB-PP-054	72,0	22,4	5,6	6,1	201	20	4,0
KB-PP-055	80,0	16,0	4,0	4,9	201	18	3,9

Tabelle 8.18: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 5: Vernetzende Systeme. PP = Borealis PP.

Nr.	% PP	Masterbatch	% Masterbatch	\dot{m} /g·min ⁻¹	T_m /°C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-068	73,0	Paxymer MB706	27,0	5,8	203	40	4,6
KB-PP-069	70,0	Paxymer MB706	30,0	6,2	205	43	4,7
KB-PP-070	68,0	Paxymer MB706	32,0	6,9	202	46	5,2
KB-PP-071	78,0	Paxymer BGMB64	22,0	6,0	203	38	5,3
KB-PP-072	76,0	Paxymer BGMB64	24,0	6,3	204	39	5,2
KB-PP-073	74,0	Paxymer BGMB64	26,0	6,3	203	40	5,2

Tabelle 8.19: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 6: Phosphorhaltige Flammschutzmittel. PP = Borealis PP.

Nr.	% PP	P-Syn.	% P-Syn.	Zusatz	\dot{m} /g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-003	91,6	DOPAc-Duromer	8,4	-	4,3	205	14	4,1
KB-PP-143	80,0	Nofia HM1100	20,0	-	6,5	203	29	6,3
KB-PP-144	80,0	Nofia OL9000	20,0	-	6,9	202	32	6,0
KB-PP-005	91,6	SPB-100	8,4	-	4,2	206	6	2,1
KB-PP-056	90,0	SPB-100	8,0	2,0 % NOR 116	8,9	200	18	3,9
KB-PP-058	90,0	SPB-100	8,0	2,0 % Hostavin NOW	8,6	201	22	3,1
KB-PP-060	90,0	SPB-100	8,0	2,0 % 2,2'-Dithiobis-(benzo-thiazol)	9,2	200	12	3,3
KB-PP-006	90,0	PCO-900	8,4	-	4,3	208	17	3,8
KB-PP-059	90,0	PCO-900	8,0	2,0 % Hostavin NOW	6,1	201	19	4,3
KB-PP-061	90,0	PCO-900	8,0	2,0 % 2,2'-Dithiobis-(benzo-thiazol)	5,6	202	12	4,3
KB-PP-057	90,0	PCO-900	8,0	2,0 % NOR 116	3,6	200	16	3,8
KB-PP-149	88,0	PCO-900	10,0	2,0 % NOR 116	7,2	205	37	5,9
KB-PP-110	89,8	PCO-900	8,0	2,0 % NOR 116 0,2 % PTFE	6,5	203	34	5,3
KB-PP-111	89,5	PCO-900	8,0	2,0 % NOR 116 0,5 % PTFE	6,7	203	33	5,6
KB-PP-112	89,8	PCO-900	8,0	2,0 % NOR 116 0,2 % Nanomer I.44P	6,7	202	34	5,2
KB-PP-113	89,5	PCO-900	8,0	2,0 % NOR 116 0,5 % Nanomer I.44P	6,3	202	37	4,9

Tabelle 8.20: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 6: Phosphorhaltige Flammschutzmittel. PP = Ineos PP.

Nr.	% PP	P-Syn.	% P-Syn.	Zusatz	\dot{m} /g·min ⁻¹	T_m / °C	p_m / bar	M / Nm
KB-PP-023	91,6	DOPAc-Duromer	8,4	-	5,1	208	17	3,7
KB-PP-025	91,6	SPB-100	8,4	-	4,6	204	16	3,2
KB-PP-062	90,0	SPB-100	8,0	2,0 % NOR 116	10,3	202	16	4,3
KB-PP-064	90,0	SPB-100	8,0	2,0 % Hostavin NOW	9,8	201	14	3,8
KB-PP-066	90,0	SPB-100	8,4	2,0 % 2,2'-Dithiobis(benzothiazol)	9,5	200	17	3,2
KB-PP-026	91,6	PCO-900	8,0	-	4,3	208	20	3,4
KB-PP-063	91,6	PCO-900	8,0	2,0 % NOR 116	6,9	203	16	4,3
KB-PP-065	90,0	PCO-900	8,0	2,0 % Hostavin NOW	6,5	200	14	3,6
KB-PP-067	90,0	PCO-900	8,0	2,0 % 2,2'-Dithiobis(benzothiazol)	6,0	202	6	3,8

8.3. NMR-Spektren

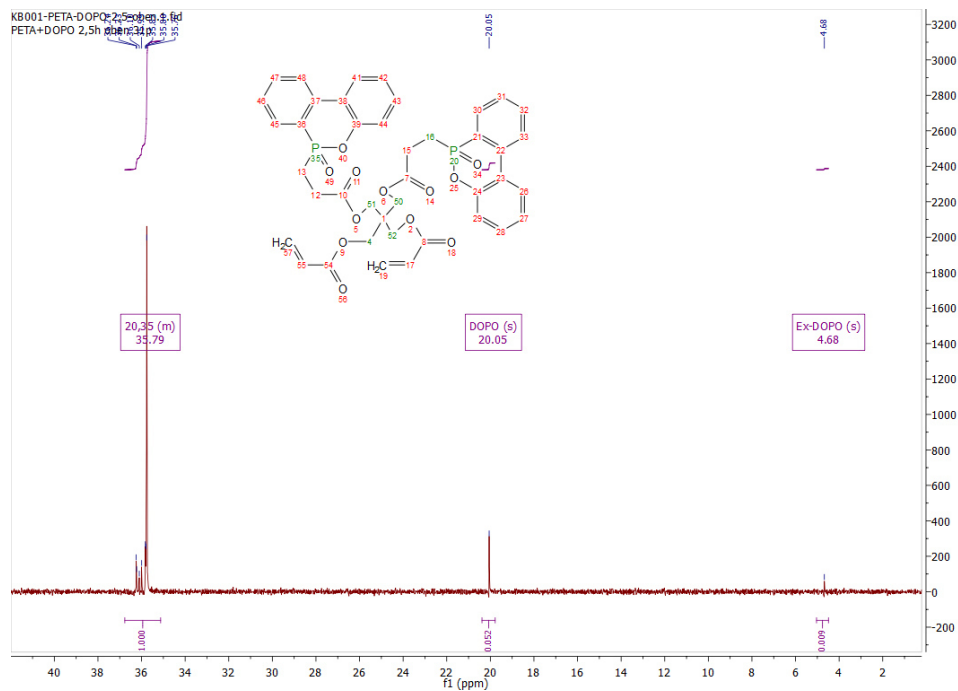


Abbildung 8.1: ^{31}P -NMR-Spektrum (122 MHz, CDCl_3) der oberen Phase bei der Synthese von DOPAc-Duomer.

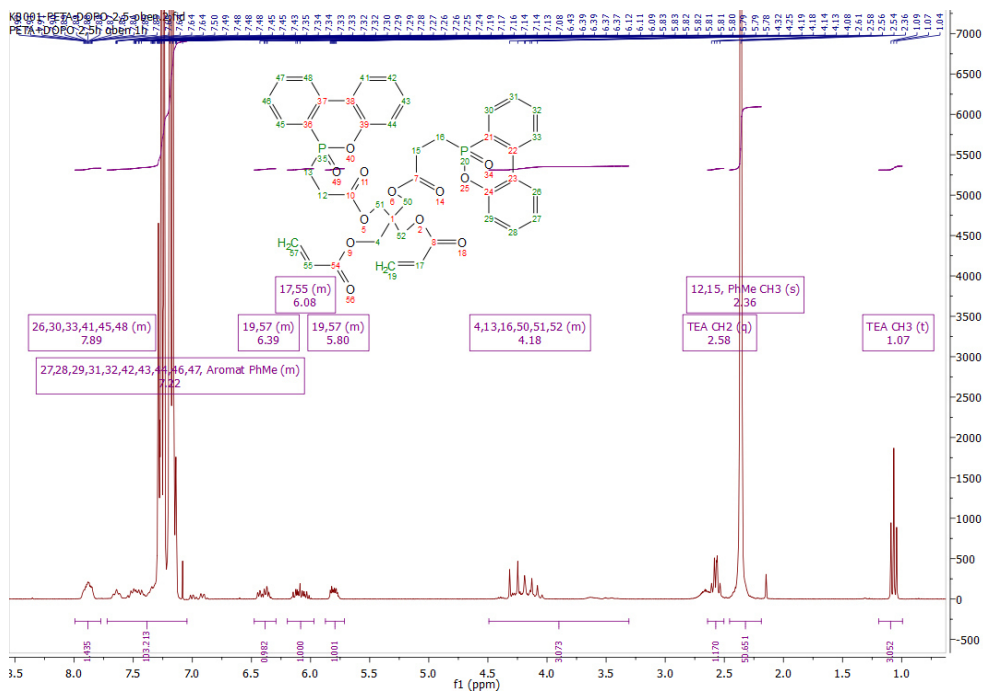


Abbildung 8.2: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) der oberen Phase bei der Synthese von DOPAc-Duomer.

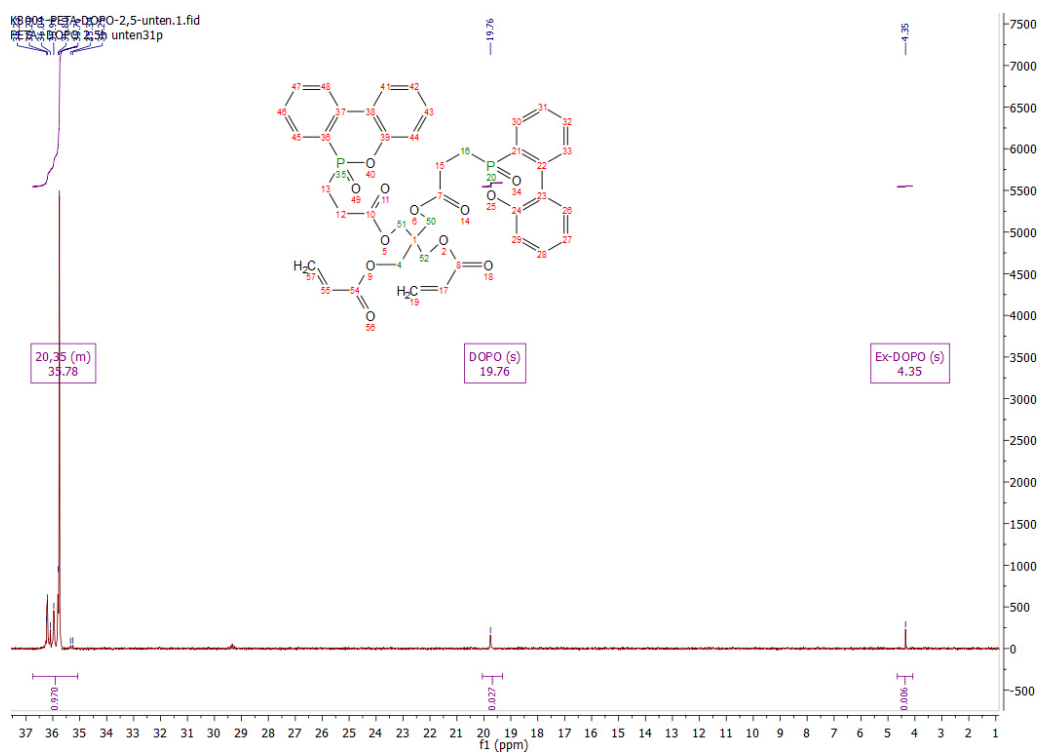


Abbildung 8.3: ³¹P-NMR-Spektrum (122 MHz, CDCl₃) der unteren Phase bei der Synthese von DOPAc-Duomer.

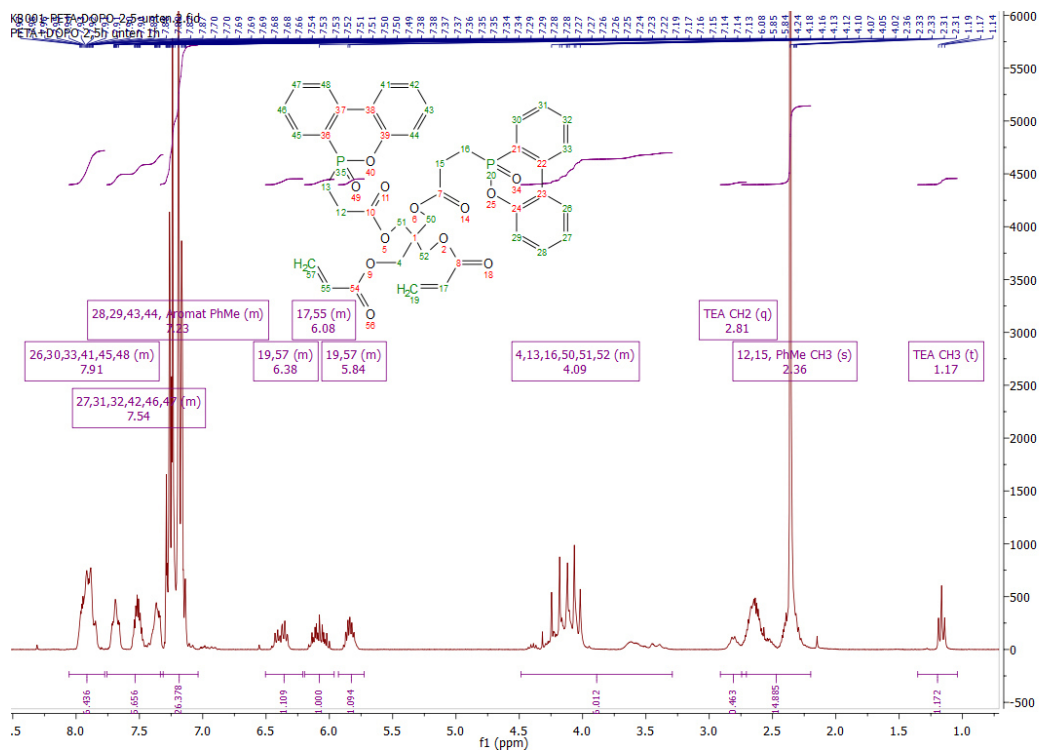


Abbildung 8.4: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) der unteren Phase bei der Synthese von DOPAc-Duomer.

8.4. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des strategischen Vorgehens in dieser Arbeit.....	3
Abbildung 2.2: Konzepte zur Herstellung flammgeschützter Polypropylen-Formulierungen.....	3
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der für Brände notwendigen Bedingungen. ^[20]	7
Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf eines Brandes, der in vier Phasen gegliedert werden kann.....	8
Abbildung 3.3: Chemische Strukturen kommerzieller, bromhaltiger Flammenschutzmittel. ^{[30][31][32]}	10
Abbildung 3.4: Abbildung einer Kunststoffprobe mit nach Beflammung entstandener Intumeszenzschicht. ^[11]	13
Abbildung 3.5: Übersicht über in Intumeszenzsystemen verwendete Melaminderivate. ^{[12][48][49][50]} ..	15
Abbildung 4.1: Bild des in dieser Arbeit verwendeten Thermo Scientific Process 11.....	19
Abbildung 4.2: Schematische Abbildung des Aufbaus eines Doppelschneckenextruders. ^[85]	19
Abbildung 4.3: Foto der Verwendeten Collin LP 300P-Laborpresse.....	20
Abbildung 4.4: Foto der verwendeten UL 94 Testkammer von WAZAU.....	21
Abbildung 4.5: Aufbau für Flammenschutzmessungen nach UL 94. In dieser Arbeit wird der Brenner um 20 °C geneigt. ^[90]	22
Abbildung 4.6: Beschriftetes Schema einer Spannungs-Dehnungs-Kurve. ^[93]	23
Abbildung 4.7: Maße eines Zugstabs Typ 1BA nach DIN EN ISO 527. ^[95]	24
Abbildung 5.1: Schneckenkonfiguration des Thermo Scientific Process 11 Doppelschneckenextruders. ^[96]	27
Abbildung 5.2: Aufbau von Miniextruder und Kühlstrecke während der Extrusion.....	27
Abbildung 5.3: Abbildung des Granulators während der Extrusion.....	27
Abbildung 5.4: Fotos der verwendeten Pressformen für UL 94-Prüfkörper und Zugstäbe Typ 1BA..	28
Abbildung 5.5: Fotos des für die Dauerbeflammung benutzten contacto Gasbrenners.....	29
Abbildung 6.1: E-Moduln für Polypropylen und Systeme mit 8,4 % APP und 19,6 % Triazin.....	34
Abbildung 6.2: Streckspannung für Polypropylen und Systeme mit 8,4 % APP und 19,6 % Triazin.	34
Abbildung 6.3: Streckdehnung für Polypropylen und Systeme mit 8,4 % APP und 19,6 % Triazin..	34
Abbildung 6.4: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Brennzeit von der Flammenschutzmittelmenge APP:PER:NOR 116 27:9:4.....	37
Abbildung 6.5: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Tropfenzahl von der Flammenschutzmittelmenge APP:PER:NOR 116 27:9:4.....	37
Abbildung 6.6: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Brennzeit vom Anteil an NOR 116..	38

Abbildung 6.7: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Tropfenzahl vom Anteil an NOR 116.	38
Abbildung 6.8: E-Moduln für FR CROS 484/Triazin(7:3)-Systeme mit 28 % Flammenschutz und Synergisten.....	44
Abbildung 6.9: Streckspannung für FR CROS 484/Triazin(7:3)-Systeme mit 28 % Flammenschutz und Synergisten.....	44
Abbildung 6.10: Streckdehnung für FR CROS 484/Triazin(7:3)-Systeme mit 28 % Flammenschutz und Synergisten.....	44
Abbildung 6.11: E-Moduln für Compounds mit FR CROS 484:Triazin:DEPAL 19,6:8,4:2 mit unterschiedlichen Füllgraden.....	46
Abbildung 6.12: σ_Y für Compounds mit FR CROS 484:Triazin:DEPAL 19,6:8,4:2 mit unterschiedlichen Füllgraden.....	46
Abbildung 6.13: ε_Y für Compounds mit FR CROS 484:Triazin:DEPAL 19,6:8,4:2 mit unterschiedlichen Füllgraden.....	46
Abbildung 6.14: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Brennzeit von Exolit AP 462:Triazin 3:1 mit Synergisten bei verschiedenen Füllgraden.....	47
Abbildung 6.15: Graphische Vergleich der Brennzeiten der Triazin-Polymere PPM Triazin HF und CFA mit den APPs FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne 1 % ZnO.....	48
Abbildung 6.16: Graphische Vergleich der E-Moduln der Triazin-Polymere PPM Triazin HF und CFA mit den APPs FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne 1 % ZnO.....	49
Abbildung 6.17: Graphische Vergleich der Streckspannungen der Triazin-Polymere PPM Triazin HF und CFA mit den APPs FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne 1 % ZnO.....	49
Abbildung 6.18: Graphische Vergleich der Streckdehnungen der Triazin-Polymere PPM Triazin HF und CFA mit den APPs FR CROS 484 und Exolit AP 462 mit und ohne 1 % ZnO.....	49
Abbildung 6.19: Strukturformeln von Pentaerythrit (PER), PEPA und PCO-900. Die PER-Einheit ist blau hervorgehoben.....	53
Abbildung 6.20: Graphische Darstellung der Brennzeit für die besten Compounds der einzelnen Konzepte.....	58
Abbildung 6.21: Graphische Darstellung der Tropfenzahl für die besten Compounds der einzelnen Konzepte.....	58
Abbildung 6.22: E-Moduln für flammgeschützte PP-Compounds mit UL 94 (1,6 mm) V-0-Klassifizierung.....	59
Abbildung 6.23: Streckspannung für flammgeschützte PP-Compounds mit UL 94 (1,6 mm) V-0-Klassifizierung.....	60
Anhang	XIV

Abbildung 6.24: Streckdehnung für flammgeschützte PP-Compounds mit UL 94 (1,6 mm) V-0-Klassifizierung.....	60
Abbildung 8.1: ^{31}P -NMR-Spektrum (122 MHz, CDCl_3) der oberen Phase bei der Synthese von DOPAc-Duromer.....	XI
Abbildung 8.2: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) der oberen Phase bei der Synthese von DOPAc-Duromer.....	XI
Abbildung 8.3: ^{31}P -NMR-Spektrum (122 MHz, CDCl_3) der unteren Phase bei der Synthese von DOPAc-Duromer.....	XII
Abbildung 8.4: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) der unteren Phase bei der Synthese von DOPAc-Duromer.....	XII

8.5. Schemaverzeichnis

Schema 3.1: Darstellung am stärksten exothermen Radikalreaktionen während der Verbrennung....	7
Schema 3.2: Thermische Zersetzung von ATH über Böhmit (AlOOH) zu Aluminiumoxid unter Wasserabgabe. ^[23]	9
Schema 3.3: Radikalischer Mechanismus für die FlammSchutzwirkung von halogenhaltigen FlammSchutzmitteln.....	10
Schema 3.4: Radikalischer Gasphasenmechanismus für die Wirkung von PO-Radikalen. ^[36]	11
Schema 3.5: Radikalischer Gasphasenmechanismus der Radikalinhibition durch Phosphonate. ^[37] ..	11
Schema 3.6: Mechanismus der thermisch induzierten Bildung von PO-Radikalen aus DOPO-Derivaten. ^[39]	12
Schema 3.7: Reaktionsgleichung der Verbrennung von Melamin zu den Treibgasen NH_3 , N_2 und CO_2 . ^[21]	14
Schema 3.8: Mechanismus der thermisch induzierten Radikalerzeugung aus Nitroxylethern (a), ^[78] Azoalkanen (b) ^[79] Disulfiden (c), ^[81] und Peroxiden (d). ^[82]	17
Schema 5.1: Synthese von DOPO1,75-PETA-Duromer. Da das verwendete SR295 eine Mischung aus Pentaerythrittri- und tetraacrylat ist und nur partiell phosphoryliert wird, entsteht als Zwischenstufe ein Stoffgemisch.....	25

8.6. Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Kriterien für eine Klassifizierung im Vertikalbrenntest nach UL 94. ^[90]	22
Tabelle 5.1: Temperaturprofil für die Extrusion von Polypropylen.....	26
Tabelle 6.1: Ergebnisse der UL 94-Tests der Referenzsysteme. PP = Borealis PP.....	31
Tabelle 6.2: Ergebnisse der UL 94-Tests der Referenzsysteme. PP = Ineos PP.....	31
Tabelle 6.3: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus PP, 19,6 % verschiedener (un)modifizierter APPs und Triazin mit 72 % Borealis PP.....	32
Tabelle 6.4: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus PP, verschiedenen verkapselten APPs und Triazin mit 72 % Borealis PP.....	33
Tabelle 6.5: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, APP und Pentaerythrit (PER).	35
Tabelle 6.6: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP) und Charmor P 100.....	35
Tabelle 6.7: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Pentaerythrit und Synergisten.....	36
Tabelle 6.8: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Pentaerythrit (PER) und NOR 116.....	36
Tabelle 6.9: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus PP, APP und N-Synergisten bei 28 % Füllung.....	39
Tabelle 6.10: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP) und Triazin bei verschiedenen Anteilen.....	40
Tabelle 6.11: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, Exolit AP 462 (APP) und Triazin bei verschiedenen Anteilen.....	40
Tabelle 6.12: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Triazin und organische Synergisten.....	41
Tabelle 6.13: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Triazin und NOR 116.....	42
Tabelle 6.14: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Triazin und Metallsalzen.....	43
Tabelle 6.15: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP), Triazin und Exolit OP 1230 (DEPAL).....	45

Tabelle 6.16: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, Exolit AP 462 (APP), Triazin und Metallsalzen.....	47
Tabelle 6.17: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Borealis PP, APP, CFA und Zinkoxid (ZnO).....	48
Tabelle 6.18: Dauer bis zum ersten Abtropfen bei Dauerbeflammung. PP = Borealis PP, ZB = Zinkborat.....	50
Tabelle 6.19: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Ineos PP, 19,6 % FR CROS 484 (APP) und 8,4 % phosphorhaltigen Synergisten.....	51
Tabelle 6.20: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 72 % Borealis PP, APP und phosphorhaltigen Synergisten.....	52
Tabelle 6.21: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, FR CROS 484 (APP) und MDH.....	53
Tabelle 6.22: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP und vernetzenden Flammschutzmitteln (FSM).....	54
Tabelle 6.23: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FSM).....	55
Tabelle 6.24: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Ineos PP und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FSM).....	55
Tabelle 6.25: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FSM) und 2 % Radikalgeneratoren.....	56
Tabelle 6.26: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus 90 % Ineos PP, 8 % phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FSM) und 2 % Radikalgeneratoren.....	56
Tabelle 6.27: Ergebnisse der UL 94-Tests für Systeme aus Borealis PP, 8 % PCO-900, 2 % NOR 116 und Antitropfmitteln (ATM).....	57
Tabelle 8.1: Verwendete Substanzen.....	I
Tabelle 8.2: Weitere verwendete Substanzen.....	II
Tabelle 8.3: Verwendete Geräte.....	II
Tabelle 8.4: Übersicht über die extrudierten Compounds – Referenzsysteme.....	III
Tabelle 8.5: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 1: APP + PER. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484.....	III
Tabelle 8.6: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 1: APP + PER. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484 unter Einsatz des PER-Polymers Charmor PP 100.....	IV
Tabelle 8.7: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 1: APP + PER. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 489.....	IV
Anhang.....	XVII

Tabelle 8.8: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin. PP = Borealis PP.....	IV
Tabelle 8.9: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin. PP = Ineos PP.....	V
Tabelle 8.10: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + andere N-Synergisten.....	V
Tabelle 8.11: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin + Metallsalze. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484.....	V
Tabelle 8.12: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + CFA+ ZnO. PP = Borealis PP.....	VI
Tabelle 8.13: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin + Metallsalze. PP = Borealis PP, APP = Exolit AP 462.....	VI
Tabelle 8.14: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 2: APP + N-Synergisten – APP + Triazin + organische Synergisten. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484.....	VII
Tabelle 8.15: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 3: APP + P-Synergisten. PP = Borealis PP.....	VIII
Tabelle 8.16: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 3: APP + P-Synergisten. PP = Ineos PP, APP = FR CROS 484.....	VIII
Tabelle 8.17: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 4: APP + MDH. PP = Borealis PP, APP = FR CROS 484.....	VIII
Tabelle 8.18: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 5: Vernetzende Systeme. PP = Borealis PP.....	IX
Tabelle 8.19: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 6: Phosphorhaltige Flammschutzmittel. PP = Borealis PP.....	IX
Tabelle 8.20: Übersicht über die extrudierten Compounds – Konzept 6: Phosphorhaltige Flammschutzmittel. PP = Ineos PP.....	X

Literaturverzeichnis

- [1] Plastics Europe, *Plastics - the Facts 2015: An analysis of European plastics production, demand and waste data*, http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151216062843-plastics_the_facts_2015_final_30pages_14122015.pdf, **Stand: 16.09.2016.**
- [2] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2008.**
- [3] Laboratory Design & Supply, *Polypropylene Casework | Polypropylene Acid Resistant Lab Casework*, <https://labds.com/lab-casework/polypropylene-casework.html>, **Stand: 21.10.2016.**
- [4] Nuaire, *Polypropylene Laboratory Equipment | Ergonomic Biosafety Cabinet | NuAire*, <http://www.nuaire.com/products/polypropylene-products.html>, **Stand: 21.10.2016.**
- [5] A. B. Morgan, C. A. Wilkie, *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, John Wiley & Sons; Scrivener Publishing LLC **2014.**
- [6] S. Zhang, A. R. Horrocks, *A review of flame retardant polypropylene fibres*, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1517-1538.
- [7] C. D. Papaspyrides, P. Kiliaris, *Polymer Green Flame Retardants*, Elsevier **2014.**
- [8] P. Mikula, Z. Svobodová, *Brominated Flame Retardants in the Environment: Their Sources and Effects (a Review)*, *Acta Vet. Brno* **2006**, 75, 587-599.
- [9] L. Shen, Y. Chen, P. Li, *Synergistic catalysis effects of lanthanum oxide in polypropylene/magnesium hydroxide flame retardant system*, *Composites: Part A* **2012**, 43, 1177-1186.
- [10] Hagebau BRANDSCHUTZ-ALLIANZ, *Europäische Baustoffklassifizierung - Informationen zur DIN EN 13501*, http://www.hagebau-brandschutzallianz.de/publish/binarydata/home/europaeische_baustoffklassifizierung_nach_din_en_13501.pdf, **Stand: 21.10.2016.**
- [11] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, *Recent Advances for Intumescent Polymers*, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 499-511.
- [12] D. Enescu, A. Frache, M. Lavaselli, O. Monticelli, F. Marino, *Novel phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant system. Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene*, *Polym. Degrad Stabil.* **2013**, 98, 297-305.
- [13] S. Bourbigot, S. Duquesne, Z. Sébih, S. Ségura, R. Delobel, *Synergistic Aspects of the Combination of Magnesium Hydroxide and Ammonium Polyphosphate in Flame Retardancy of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer*, *Fire and Polymers IV* **2006**, 200-212.

-
- [14] W. B. Hardy, T. B. Min, J. A. Hoffman (American Cyanamid Company), *Pentaerythrityl diphosphonate-ammonium polyphosphate combinations as flame retardants for olefin polymers*, US 4,174,343, **1979**.
- [15] V. Butz, J. De Boysère, K. Mitchell, *New Phosphorus based Flame Retardants*, SPE ANTEC **2016**, Indianapolis.
- [16] H.-G. Elias, *Makromoleküle - Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*, Wiley-VCH **2001**.
- [17] M. Stadlbauer, M. Gahleitner, M. Wachholder, R. Wölfer, *Polypropylen (PP)*, *Kunststoffe* **2005**, *10*, 60-67.
- [18] GLobal Market Insights, *Biobased Polypropylene (PP) Market Size By Application (Textile, Injection, Films), Industry Analysis Report, Regional Outlook, Downstream Application Development Potential, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast, 2015 – 2022*, <https://www.gminsights.com/industry-analysis/biobased-polypropylene-pp-market-size>, **2016**.
- [19] L. Liu, Y. Liu, Y. Han, Y. Liu, Q. Wang, *Interfacial charring method to overcome the wicking action in glass fiber-reinforced polypropylene composite*, *Compos. Sci. Tech.* **2015**, *121*, 9-15.
- [20] L. Schott, M. Ritter, *Feuerwehr Grundlehrgang FwDV 2/2*, Wenzel Verlag **2001**.
- [21] C. Klinkowski, B. Burk, F. Bärmann, M. Döring, *Moderne Flammenschutzmittel für Kunststoffe*, *Chemie in unserer Zeit* **2015**, *49*, 2-11.
- [22] B. J. Sutker, *Flame Retardants*, *Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry* **2012**, , 53-71.
- [23] T. R. Hull, A. Witkowski, L. Hollingbery, *Fire retardant action of mineral fillers*, *Polym. Degrad. Stabil.* **2011**, *96*, 1462-1469.
- [24] A. P. Mouritz, A. G. Gibson, *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Springer Netherlands **2006**.
- [25] K.-D. Prescher, J. Trettenbach, J. Fischer, S. Ross, J. Brandl (Nabaltec), *Flammwidrige Kunststoffmischung und Verfahren zur Herstellung eines Füllstoffs*, DE 198 12 279 C1, **1998**.
- [26] B. Cheng, C. Zhou, W. Yu, X. Sun, *Evaluation of rheological parameters of polymer melts in torque rheometers*, *Polym. Test.* **2001**, *20*, 811-818.
- [27] S. M. Mousavinasab, *Effects of Filler Content on Mechanical and Optical Properties of Dental Composite Resins*, *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* **2011**, 421-428.
- [28] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin New York **2007**.
- [29] P. O. Damerud, *Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife*, *Environ. Int.* **2003**, *29*, 841-853.

-
- [30] ICL Industrial Products, *FR-1524*, <http://icl-ip.com/products/fr-1524/>, **Stand: 21.09.2016.**
- [31] Albemarle Corporation, *TDS Saytex 102E flame retardant*, <http://www.inforubber.com/product/retardant/Saytex%20102E.pdf>, **Stand: 21.09.2016.**
- [32] Great Lakes Solutions, *TDS CD-75P*, <http://greatlakes.com/deployedfiles/ChemturaV8/GreatLakes/Flame%20Retardants/FR%20Products/CD-75P%20TDS.pdf>, **Stand: 21.09.2016.**
- [33] C. A. de Wit, *An overview of brominated flame retardants in the environment*, *Chemosphere* **2002**, 46, 583-624.
- [34] K. T. Paul, *Feasibility Study to Demonstrate the Potential of Smoke Hoods in Simulated Aircraft Fire Atmospheres: Development of the Fire Model*, *Fire Mater.* **1989**, 14, 43-58.
- [35] Fisher Scientific, *Material Safety Data Sheet - Antimony trioxide*, <https://fscimage.fishersci.com/msds/01780.htm>, **Stand: 21.09.2016.**
- [36] B. Scharrel, *Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms - Old Hat or a Starting Point for Future Development?*, *Materials* **2010**, 3, 4710-4745.
- [37] H. F. Xiang, H. Y. Xu, Z. Z. Wan, C. H. Chen, *Dimethyl methylphosphonate (DMMP) as an efficient flame retardant additive for the lithium-ion battery electrolytes*, *J. Power Sources* **2007**, 173, 562-564.
- [38] U. Braun, B. Scharrel, *Flame Retardancy Mechanisms of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Cyanurate in Glass-Fibre-Reinforced Poly(1,4-butylene terephthalate)*, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, 293, 206-217.
- [39] A. König, E. Kroke, *Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam*, *Fire Mater.* **2012**, 36, 1-15.
- [40] E. N. Peters, *Flame-Retardant Thermoplastics. I. Polyethylene - Red Phosphorus*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 24, 1457-1464.
- [41] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant, J.-M. Trémillon, *Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and Anhang Xthe ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system*, *Carbon* **1995**, 33, 283-294.
- [42] H. Li, N. Ning, L. Zhang, Y. Wang, W. Liang, M. Tian, *Different flame retardancy effects and mechanisms of aluminium phosphinate in PPO, TPU and PP*, *Polym. Degrad. Stabil.* **2014**, 105, 86-95.

-
- [43] M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat, Y. Le Tallec, *New Intumescent Formulations of Fire-retardant Polypropylene - Discussion of the Free Radical Mechanism of the Formation of Carbonaceous Protective Material During the Thermo-oxidative Treatment of the Additives*, *Fire Mater.* **1996**, 20, 191-203.
- [44] P. Lv, Z. Wang, K. Hu, W. Fan, *Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives*, *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, 90, 523-534.
- [45] R. A. Greinke (Advanced Energy Technology Inc.), *Intercalated graphite flakes exhibiting improved expansion characteristics and process therefor*, US 8,889,919 B1, **2003**.
- [46] C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel, *Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin*, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 628-635.
- [47] J. N. Gavgani, H. Adelnia, M. Gudarzi, *Intumescent flame retardant polyurethane/reduced graphene oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties*, *J. Mater. Sci.* **2014**, 49, 243-254.
- [48] C. Feng, Y. Zhang, S. Liu, Z. Chi, J. Xu, *Synthesis of Novel Triazine Charring Agent and Its Effect in Intumescent Flame-Retardant Polypropylene*, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 3208-3216.
- [49] B. Li, M. Xu, *Effect of novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene*, *Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, 91, 1380-1386.
- [50] Y. Hu, X. Wang, J. Li, *Regulating Effect of Exfoliated Clay on Intumescent Char Structure and Flame Retardancy of Polypropylene Composites*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 5892-5901.
- [51] J. Wu, Y. Hu, L. Song, W. Kang, *Synergistic Effect of Lanthanum Oxide on Intumescent Flame-Retardant Polypropylene-based Formulations*, *J. Fire Sci.* **2008**, 26, 399-414.
- [52] T. Ye, J. Li, *Effect of anion of polyoxometalate based organic-inorganic hybrid material on intumescent flame retardant polypropylene*, *Polym. Adv. Technol.* **2016**, 27, 1211-1219.
- [53] S. Chen, J. Li, Y. Zhu, Z. Guo, S. Su, *Increasing the efficiency of intumescent flame retardant polypropylene catalyzed by polyoxometalate based ionic liquid*, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 15242-15246.
- [54] Y. Li, B. Li, J. Dai, H. Jia, S. Gao, *Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system*, *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, 93, 9-16.

-
- [55] D. Yang, Y. Hu, L. Song, S. Nie, S. He, Y. Cai, *Catalyzing carbonization function of α -ZrP based intumescent fire retardant polypropylene nanocomposites*, Polym. Degrad. Stabil. **2008**, 93, 2014-2018.
- [56] X. Su, Y. Yi, J. Tao, H. Qi, *Synergistic effect of zinc hydroxystannate with intumescent flame-retardants on fire retardancy and thermal behavior of polypropylene*, Polym. Degrad. Stabil. **2012**, 97, 2128-2135.
- [57] C. Feng, Y. Zhang, D. Liang, S. Liu, Z. Chi, J. Xu, *Influence of zinc borate on the flame retardancy and thermal stability of intumescent flame retardant polypropylene composites*, J. Anal. Appl. Pyrol. **2015**, 115, 224-232.
- [58] M. Doğan, A. Yılmaz, E. Bayramlı, *Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites*, Polym. Degrad. Stabil. **2010**, 95, 2584-2588.
- [59] A. Leisewitz H. Kruse, E. Schramm, *Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel - Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht, Forschungsbericht 204 08 542 (alt) 297 44 542 (neu)*, **2000**.
- [60] Borax, *Sicherheitsdatenblatt Firebrake ZB*, **2014**.
- [61] K. Wu, Z. Wang, Y. Hu, *Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea-melamine-formaldehyde shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene*, Polym. Adv. Technol. **2008**, 19, 1118-1125.
- [62] Z. Qin, D. Li, W. Zhang, R. Yang, *Surface modification of ammonium polyphosphate with vinyltrimethoxysilane: Preparation, characterization, and its flame retardancy in polypropylene*, Polym. Degrad. Stabil. **2015**, 119, 139-150.
- [63] J.-C. Liu, M.-J. Xu, T. Lai, B. Li, *Effect of Surface-Modified Ammonium Polyphosphate with KH550 and Silicon Resin on the Flame Retardancy, Water Resistance, Mechanical and Thermal Properties of Intumescent Flame Retardant Polypropylene*, Ind. Eng. Chem. Res. **2015**, 54, 9733-9741.
- [64] Z.-B. Shao, C. Deng, Y. Tan, M.-J. Chen, L. Chen, Y.-Z. Wang, *An Efficient Mono-Component Polymeric Intumescent Flame Retardant for Polypropylene: Preparation and Application*, Apl. Mater. Interfaces **2014**, 6, 7363-7370.
- [65] Z.-B. Shao, C. Deng, Y. Tan, L. Yu, M.-J. Chen, L. Chen, Y.-Z. Wang, *Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene*, J. Mater. Chem. A **2014**, 2, 13955-13965.

-
- [66] Z. Zheng, H. Sun, W. Li, S. Zhong, J. Yan, X. Cui, H. Wang, *Co-microencapsulation of Ammonium Polyphosphate and Aluminum Hydroxide in Halogen-Free and Intumescent Flame Retarding Polypropylene*, Polym. Compos. **2014**, 35, 715-729.
- [67] R. Cipolli (Ministero dell' universita' e della ricerca scientifica e tecnologica, *Ammonium polyphosphate microencapsulated with aminoplastic resins*, EP 0 542 373 A1, **1992**.
- [68] Z. Wang, K. Wu, Y. Hu, *Study on Flame Retardance of Co-Microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Dipentaerythritol in Polypropylene*, Polym. Eng. Sci. **2008**, 48, 2426-2431.
- [69] H. Staendeke (Hoechst AG), *Selbstverlöschende polymere Massen*, DE 35 07 562 A1, **1985**.
- [70] Z. Jiang, G. Liu, *Microencapsulation of ammonium polyphosphate with melamine-formaldehyde-tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate resin and its flame retardancy in polypropylene*, RSC Adv. **2015**, 5, 88445-88455.
- [71] L. Yang, W. Cheng, J. Zhou, H. Li, X. Wang, X. Chen, Z. Zhang, *Effects of microencapsulated APP-II on the microstructure and flame retardancy of PP/APP-II/PER composites*, Polym. Degrad. Stabil. **2014**, 105, 150-159.
- [72] Z. Lei, Y. Cao, F. Xie H. Ren, *Study on Surface Modification and Flame Retardants Properties of Ammonium Polyphosphate for Polypropylene*, J. Appl. Polym. Sci. **2011**, 124, 781-788.
- [73] J. Zhou, L. Yang, X. Wang, Q. Fu, Q. Sun, Z. Zhang, *Microencapsulation of APP-I and Influence of Microencapsulated APP-I on Microstructure and Flame Retardancy of PP/APP-I/PER Composites*, J. Appl. Polym. Sci. **2013**, 129, 36-46.
- [74] X. Chen, C. Jiao, *Study on Flame Retardance of Co-microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Pentaerythritol in Polypropylene*, J. Fire Sci. **2010**, 28, 509-521.
- [75] J. Murphy, *Additives for Plastics Handbook*, Elsevier **2003**.
- [76] R. Pfaendner, *Benefits of Radical Generators in Flame Retarded Polymers: Review and New Developments*, **2014**.
- [77] D. C. O. Marney, L. J. Russel, T. M. Stark, *The influence of N-alkoxy HALS on the decomposition of brominated fire retardant in polypropylene*, Polym. Degrad. Stabil. **2008**, 93, 714-722.
- [78] R. Pfaendner, *Nitroxyl radicals and nitroxylethers beyond stabilization: radical generators for efficient polymer modification*, C. R. Chimie **2006**, 9, 1338-1344.
- [79] M. Aubert, R. C. Nicolas, W. Pawelec, C.-E. Wilén, M. Roth, R. Pfaendner, *Azoalkanes - novel flame retardants and their structure-property relationship*, Polym. Adv. Technol. **2011**, 22, 1529-1538.

-
- [80] J. Eichhorn, *Synergism of Free Radical Initiators with Self-Extinguishing Additives in Vinyl Aromatic Polymers*, J. Appl. Polym. Sci. **1964**, 8, 2497-2524.
- [81] W. Pawelec, A. Holappa, T. Tirri, M. Aubert, H. Hoppe, R. Pfaendner, C.-E. Wilén, *Disulfides - Effective radical generators for flame retardancy of polypropylene*, Polym. Degrad. Stabil. **2014**, 110, 447-456.
- [82] M. D. Lecher, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Basel, Boston, Berlin **2010**.
- [83] H.-G. Elias, *Makromoleküle - Band 4: Anwendung von Polymeren*, Wiley-VCH **2003**.
- [84] Thermo Fisher Scientific, *Betriebsanleitung Process 11 Doppelschnecken-Extruder*, Thermo Fisher Scientific Inc., **2013**.
- [85] M. N. Riaz, *Extruders in Food Applications*, CRC Press **2000**.
- [86] C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, Hanser Publications **2014**.
- [87] C. J. Rauwendaal, *Analysis and Experimental Evaluation of Twin Screw Extruders*, Polym. Eng. Sci. **1981**, 21, 1092-1100.
- [88] C. L. Tucker III, *Compression Molding of Polymers and Composites*, Injection and Compression Molding Fundamentals **1987**, 481-482.
- [89] J. L. Hull, *Compression and Transfer Molding*, Handbook of Plastic Processes **2006**, 455-473.
- [90] Underwriters Laboratories Inc., *UL 94 - Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*, **1998**.
- [91] F. Kempel, *Dissertation: Komplementäre Nutzung von Polymerwissenschaft und Brandsimulation: Vier Beispiele in den Dimensionen Kubikdekameter bis Kubikzentimeter* **2013**.
- [92] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme*, **2008**.
- [93] freisein, *File:Spgs-Dehnungs-Kurve Dehngrenze.svg - Wikimedia Commons*, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spgs-Dehnungs-Kurve_Dehngrenze.svg, **Stand: 22.10.2016**.
- [94] Normenausschuss Kunststoffe (FNK) im DIN, Normenausschuss Materialprüfung im DIN (NMP), *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze (ISO/DIS 527-1:2010); Deutsche Fassung prEN ISO 527-1:2010*, **2010**.
- [95] Normenausschuss Kunststoffe (FNK) im DIN, Normenausschuss Materialprüfung im DIN (NMP), *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO/DIS 527-2:2010); Deutsche Fassung prEN ISO 527-2:2010*, **2010**.

-
- [96] K. Klump, *Master-Thesis: Teilaromatische Polyamide mit hoher thermischer Stabilität*, TU Darmstadt, Fraunhofer LBF **2016**.
- [97] Clariant, *Product Data Sheet: Exolit AP 423*, **2013**.
- [98] Clariant, *Product Data Sheet: Exolit AP 462*, **2014**.
- [99] Chemische Fabrik Budenheim KG, *Technical Data Sheet FR CROS 484*.
- [100] D. Klebelsberg, *Verkehrspsychologie*, Springer-Verlag **1982**.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Darmstadt, den 31.10.2016

Darmstadt, 31.10.2016 Unterschrift